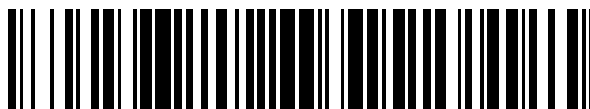


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 970**

51 Int. Cl.:

B29C 64/153 (2007.01)

C09C 3/10 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

B29C 67/04 (2007.01)

C08K 9/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2012** **E 12172611 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018** **EP 2543700**

54 Título: **Polvo con contenido en partículas revestidas con polímero**

30 Prioridad:

06.07.2011 DE 102011078719

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

16.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MONSHEIMER, SYLVIA;
DIEKMANN, WOLFGANG;
BAUMANN, FRANZ-ERICH;
HESEL-GELDMANN, SIGRID;
WARNKE, KRISTIANE;
STEMMER, HEIKE y
ALTKEMPER, STEFAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 689 970 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polvo con contenido en partículas revestidas con polímero

- La invención se refiere a un polvo a base de cargas revestidas con polímeros, que presenta ventajas en relación con la estabilidad del proceso de preparación y de la densidad, al uso de este polvo en procedimientos de conformación, así como a cuerpos moldeados, producidos mediante un trabajo que actúa por tandas, con el que se funden zonas selectivas de una capa de polvo, utilizando este polvo. Después del enfriamiento y la consolidación de las zonas fundidas previamente capa por capa, el cuerpo moldeado puede ser retirado del lecho de polvo. Las piezas moldeadas de acuerdo con la invención muestran, además, una menor tendencia a la deformación que las piezas moldeadas habituales.
- La provisión ininterrumpida de prototipos es una misión establecida a menudo en los últimos tiempos. Particularmente adecuados son procedimientos que trabajan sobre la base de materiales en forma de polvo y en los que por tandas se producen, mediante fundición selectiva y consolidación, las estructuras deseadas. En este caso, se puede renunciar a construcciones de apoyo en el caso de saledizos y destalonados, dado que el lecho de polvo que rodea las zonas fundidas ofrece un efecto de apoyo suficiente. Asimismo, se suprime el trabajo posterior de retirar los soportes. Los procedimientos son adecuados también para la fabricación de series pequeñas.
- La selectividad de los procedimientos que trabajan por tandas puede tener lugar en este caso, por ejemplo, a través de la aplicación de susceptores, absorbedores, inhibidores o mediante máscaras o a través de una incorporación enfocada de la energía tal como, por ejemplo, mediante un rayo láser, o a través de fibras de vidrio. La incorporación de la energía se alcanza a través de radiación electromagnética.
- Un procedimiento que es particularmente adecuado para la finalidad del prototipado rápido es la sinterización por láser selectiva. En el caso de este procedimiento, polvos de material sintético son iluminados brevemente con un rayo láser selectivamente en una cámara, con lo cual funden las partículas de polvo que son impactadas por el rayo láser. Las partículas fundidas se agolpan y se consolidan rápidamente de nuevo para formar una masa sólida. Mediante iluminación repetida de capas aplicadas cada vez nuevamente, con este procedimiento se pueden producir de manera sencilla y rápida cuerpos tridimensionales.
- El procedimiento de la sinterización por láser (prototipado rápido) para la fabricación de cuerpos moldeados a partir de polímeros en forma de polvo se describe de manera detallada en los documentos de patente US 6 136 948 y WO 96/06881. Para esta aplicación se reivindica una pluralidad de polímeros y copolímeros tales como, p. ej., poliacetato, polipropileno, polietileno, ionómeros y poliamida.
- Otros procedimientos bien adecuados son el procedimiento SIV, tal como se describe en el documento WO 01/38061, o un procedimiento tal como se describe en el documento EP 1 015 214. Ambos procedimientos trabajan con una calefacción infrarroja plana para la fundición del polvo. La selectividad de la fundición se alcanza, en el caso del primero, mediante la aplicación de un inhibidor, en el caso del segundo procedimiento mediante una máscara. En el documento DE 103 11 438 se describe otro procedimiento. En el caso de éste, la energía requerida para la fundición se incorpora mediante un generador de microondas y la selectividad se alcanza mediante la aplicación de un susceptor.
- Otros procedimientos adecuados son aquellos que trabajan con un absorbedor que está contenido en el polvo o que es aplicado mediante procedimientos de chorro de tinta, tal 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.
- 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, preferiblemente elegidos de poliésteres, poli (cloruro de vinilo), poliactal, polipropileno, polietileno, poliestireno, policarbonato, poli-(N-metilmetacrilimida) (PMMA), poli (metacrilato de metilo) (PMMA), ionómeros, poliamida o mezclas de los mismos.
- En el documento WO 95/11006 se describe un polvo de polímero adecuado para la sinterización por láser que, en el caso de la determinación del comportamiento de fusión mediante calorimetría diferencial de barrido a una tasa de barrido de 10 a 20°C/min no muestra solapamiento del pico de fusión y recristalización alguno, presenta un grado de cristalinidad, asimismo determinado mediante DSC, de 10 a 90%, tiene una media numérica del peso molecular M_n de 30.000 a 500.000 y cuyo cociente M_w/M_n se encuentra en el intervalo de 1 a 5.
- 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 laurintactama. En este caso, se trata de una poliamida 12.

El documento DE 10 2004 003 485 describe el uso de partículas con al menos una cavidad para el uso en procedimientos de constitución de capas. En este caso, todas las partículas contienen al menos una cavidad, y las partículas contenidas en la cavidad se funden mediante la incorporación de energía electromagnética.

Los polvos arriba descritos se mezclan con esferas de vidrio en el estado de la técnica ocasionalmente para el refuerzo. Sin embargo, en este caso es desventajoso que durante la manipulación de mezclas de polvos de este tipo se produzcan a menudo fenómenos de disgregación, de modo que no siempre se da una constancia de las propiedades mecánicas que han de alcanzarse con el material de refuerzo. Las zonas en las que la proporción de esferas de vidrio es demasiado elevada, se vuelven muy frágiles y, con ello, inservibles, las zonas en las que están contenidas demasiado pocas esferas de vidrio son más blandas que lo planeado. La disgregación se basa en la densidad diferente de las partículas poliméricas y de las esferas de vidrio y, según la tendencia, en cada transporte y manipulación de la mezcla de polvos son más o menos evidentes. En particular, cuando en la fabricación rápida se automatiza la manipulación del polvo, resultan propiedades divergentes difícilmente controlables en las piezas componentes producidas.

Para la supresión de estos inconvenientes, en el documento DE 10 2007 019 133 A1 se propone un polvo compuesto para uso en un procedimiento que trabaja por tandas, en el que selectivamente se funden zonas de la capa de polvo respectiva mediante la incorporación de energía electromagnética, presentando el polvo al menos un polvo polimérico y partículas de vidrio soplado. También en este caso se trata de una mezcla a base de polvo polimérico y partículas de vidrio soplado (mezcla Dry Blend). Se comprobó que las esferas o bien partículas de vidrio soplado tienen una menor tendencia a la disgregación en virtud de menores diferencias de densidad. Un inconveniente de las esferas o bien partículas de vidrio soplado son, sin embargo, malas propiedades mecánicas lo cual se manifiesta asimismo en la pieza componente.

Misión de la presente invención era continuar suprimiendo el problema del fenómeno de disgregación y conseguir una mejora en la constancia de las propiedades mecánicas en el cuerpo moldeado, que debe alcanzarse con la sustancia de refuerzo.

El problema técnico se resolvió mediante un polvo para uso en un procedimiento que trabaja por tandas para la producción de cuerpos moldeados, en el que selectivamente se funden zonas de la capa de polvo respectiva mediante la incorporación de energía electromagnética, que contienen partículas compuestas que se preparan, en su totalidad o en parte, con partículas de vidrio revestidas con un polímero precipitado, presentando las partículas de vidrio un diámetro medio del grano d_{50} de 3 a 100 μm . En este caso, las partículas de vidrio presentan al menos en una dirección en el espacio un diámetro medio del grano d_{50} mayor que 3 μm . Con ello, por cada dirección en el espacio son posibles diferentes dimensiones. De manera preferida, las partículas de vidrio presentan en las tres direcciones en el espacio un diámetro medio del grano d_{50} de 3 a 100 μm . El dato de los diámetros del grano de las partículas de vidrio se refiere en este caso a las partículas de vidrio que representan el núcleo en la partícula compuesta a formar.

En el caso del procedimiento que trabaja por tandas para la producción de cuerpos moldeados se trata preferiblemente de una sinterización por láser selectiva.

El polvo conforme a la presente invención, en virtud de la unión firme entre el polímero y la carga, ya no se somete básicamente a la problemática de la disgregación, lo cual conduce a una mejora en la constancia de las propiedades mecánicas en el cuerpo moldeado generado a partir del polvo. Dado que en el caso del polvo de acuerdo con la invención ya no se manifiesta disgregación alguna, a partir de este polvo se pueden preparar piezas componentes de estructura uniforme y piezas componentes con una calidad uniforme. En virtud de la composición uniforme duradera mediante la firme unión de polímero y partículas de vidrio se mejora esencialmente la capacidad de reciclaje del polvo también a lo largo de varias etapas. También existen ventajas en el caso del empleo de los polvos de acuerdo con la invención. Así, los polvos de acuerdo con la invención se pueden almacenar en grandes unidades de envasado, transportar y emplear, sin que se manifieste una disgregación. En el caso de la realización del procedimiento de sinterización por láser se pueden realizar, por consiguiente, también muestras de producto mayores, es decir, en el depósito de almacenamiento de muestras puede introducirse más polvo o bien el depósito de almacenamiento de muestras puede dimensionarse con un mayor tamaño, sin que con ello se influya negativamente en la calidad de las piezas componentes obtenidas. Además, también una fluidización en la muestra tampoco conduce a una disgregación tal como se observa a menudo en el caso de sistemas del estado de la técnica. Dado que los polvos de la presente invención presentan una envuelta exterior a base de polímero, también la incorporación de energía mediante el láser es más uniforme. En el caso de polvos del estado de la técnica, el láser incide una vez en una partícula polimérica y una vez en una partícula de carga. En función del tipo de carga, en

un caso extremo puede tener lugar una absorción casi completa hasta una reflexión casi completa de la energía. Esta problemática se evita de manera ventajosa en el caso de polvos de acuerdo con la presente invención.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que mediante el uso de partículas de vidrio como material de refuerzo, que están firmemente unidas con el polímero (partículas compuestas), se pueden producir cuerpos moldeados mediante un procedimiento que trabaja por tandas (en el que selectivamente se funden zonas de la capa de polvo respectiva), que presentan ventajas en relación con la tendencia a la deformación y, con ello, presentan mejores propiedades en relación con la constancia del tratamiento que aquellas a base de un polvo polimérico reforzado del estado de la técnica.

En una forma de realización preferida, las partículas de vidrio se eligen de esferas de vidrio macizas, esferas de vidrio huecas, esferas de vidrio porosas, partículas de vidrio soplado. Las respectivas partículas de vidrio pueden estar configuradas en diferentes formas: en forma de esfera, en forma de plaquitas o alargadas. Además de ello, las respectivas partículas de vidrio pueden ser de cantos vivos, redondeadas o lisas. Las mencionadas partículas de vidrio pueden ser revestidas, antes de la aplicación del polímero a precipitar, eventualmente de manera adicional con agentes de encolado. Como agentes de encolado pueden utilizarse todas las sustancias conocidas del estado de la técnica, preferiblemente se emplean aminosilanos, metacriloxipropiltrimetoxisilano, glicidiloxipropiltrimetoxisilano o aminopropiltriethoxisilano.

En otra forma de realización preferida, el tipo de vidrio de las partículas de vidrio se elige del grupo de vidrio de cuarzo, vidrio de sosa-cal, vidrio de sosa-cal-silicato, vidrio flotado, vidrio de cristal de Bohemia, vidrio de borosilicato, vidrio E, vidrio A, vidrio E-CR, vidrio C, vidrio D, vidrio R, vidrio S, vidrio AR, esmalte, vidrio de calcogenuro 1, vidrio de calcogenuro 2. Particularmente preferidos son vidrio E (para fibras de vidrio) y vidrio flotado.

El vidrio E es un vidrio de aluminio-borosilicato con una proporción de óxido de boro de 7 a 15% en peso y una proporción de álcali inferior a 2% en peso, o un vidrio de aluminio-silicato que puede contener óxido de boro de 0 a 10% en peso, así como una proporción de álcali inferior a 2% en peso.

De manera preferida, se utiliza un vidrio con la siguiente composición para las partículas de vidrio. SiO₂: 70-73% en peso; Al₂O₃: 1,0-2,0% en peso; Na₂O: 12,0-14,0% en peso; CaO: 8,0-12,0% en peso y MgO: 0-5,0% en peso.

Además, se prefiere que las partículas de vidrio presenten una relación de aspecto, (es decir, una relación de longitud a anchura) de 20 o menor, preferiblemente de 15 o menor, más preferiblemente de 10 o menor, aún más preferiblemente de 8 o menor, de manera adicionalmente preferida de 5 o menor, de manera particularmente preferida de 4 o menor, de manera adicionalmente particularmente preferida de 3 o menor, de manera particularmente preferida de 2 o menor, más preferiblemente de 1,5 o menor y de manera muy particularmente preferida de 1,2 o menor.

En el caso del polímero precipitable o bien precipitado se trata de un polímero que se puede disolver en un medio líquido que contiene un disolvente y que, mediante variaciones de determinados parámetros tales como, p. ej., temperatura, presión, contenido en disolvente, compuestos no disolventes, anti-disolventes, resulta como un precipitado total o parcialmente insoluble en forma de escamas, gotitas o en forma cristalina. El tipo de disolvente y el contenido en disolvente, así como los demás parámetros con el fin de disolver o precipitar el polímero correspondiente dependen en este caso del polímero. El experto en la materia puede determinar, mediante ensayos adecuados, disolventes, así como condiciones de disolución y precipitación.

El polímero precipitable o bien precipitado se elige preferiblemente de poliolefinas, polietileno, polipropileno, poli (cloruro de vinilo), poliacetal, poliestireno, poliimidas, polisulfonas, poli-(N-metilmetacrilimidas) (PMMI), poli (metacrilato de metilo) (PMMA), poli (fluoruros de vinilideno) (PVDF), ionómeros, polietercetonas, poliariletercetonas, poliamida, copoliamida o mezclas de los mismos, en particular mezclas a base de homopoliamida y copoliamida.

En otra forma de realización preferida, el polímero para el revestimiento de las partículas de vidrio se obtiene mediante precipitación conjunta de al menos una poliamida del tipo AB y al menos una poliamida del tipo AABB. En este caso, se prefieren poliamidas co-precipitadas, estando contenidas al menos poliamida 11 o poliamida 12 y al menos una poliamida a base de PA1010, PA1012, PA1212 y PA1013.

Así, poliolefinas y polietileno se pueden disolver, por ejemplo, en tolueno, xileno o bien 1,2,4-triclorobenceno. Polipropileno se puede disolver, por ejemplo, en tolueno o bien xileno. Poli (cloruro de vinilo) se puede disolver, por ejemplo, en acetona. Poliacetal se puede disolver, por ejemplo, en DMF, DMAc o bien NMP. Poliestireno se puede disolver, por ejemplo, en tolueno. Poliimidas se pueden disolver, por ejemplo, en NMP. Polisulfonas se pueden disolver, por ejemplo, en sulfolano. Poli-(N-metilmetacrilimidas) (PMMI) se pueden disolver, por ejemplo, en DMAc o bien NMP. Poli (metacrilato de metilo) (PMMA) se puede disolver, por ejemplo, en acetona. Poli (fluoruros de

vinilideno) se pueden disolver en N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMac) o bien ciclohexanona. Polietercetonas y poliariletercetonas se pueden disolver, por ejemplo, en difenilsulfona o bien en sulfolano. Poliamidas se pueden disolver en un medio alcohólico, preferiblemente disolver en una mezcla de etanol-agua. Tal como se ha mencionado arriba, deben ajustarse eventualmente también parámetros tales como, p. ej., temperatura y presión, con el fin de disolver un polímero dado, lo cual es posible sin más para el experto en la materia.

Después de la disolución del polímero en cuestión, éste se precipita en presencia de las partículas de vidrio, con el fin de revestir en su totalidad o en parte las partículas de vidrio con el polímero precipitado en cuestión. La precipitación del polímero puede iniciarse o bien acelerarse mediante la modificación de la presión, la modificación de la temperatura, la modificación (reducción) de la concentración del disolvente y eventualmente la adición de un no disolvente, anti-disolvente o bien agente de precipitación. En el caso de polímeros amorfos tales como poliestireno, polisulfonas, PMMI, PMMA, ionómero, es necesaria la adición de un no disolvente para la precipitación del polímero en cuestión.

El polímero precipitable es preferiblemente una poliamida que por grupo carbonamida presenta al menos 8 átomos de carbono. De manera particularmente preferida, el polímero es una poliamida que presenta 10 o más átomos de carbono por grupo carbonamida. De manera muy particularmente preferida, el polímero es una poliamida elegida de poliamida 612 (PA 612), poliamida 11 (PA 11) y poliamida 12 (PA 12). El proceso para la preparación de las poliamidas empleables en el polvo de sinterización de acuerdo con la invención es conocido en general y puede deducirse para la preparación de PA 12, p. ej., de los documentos DE 29 06 647, DE 35 10 687, DE 35 10 691 y DE 44 21 454. El granulado de poliamida requerido puede adquirirse de diferentes fabricantes, por ejemplo, granulado de poliamida 12 de Evonik Industries AG bajo el nombre comercial VESTAMID.

De manera particularmente preferida, en el caso del polímero precipitable se trata de poliamida 12.

Además, pueden emplearse las correspondientes copoliamidas o mezclas a base de homopoliamidas y copoliamidas que contienen al menos 70 por ciento en peso de los componentes mencionados. Como comonómeros pueden contener, según ello, 0 a 30 por ciento en peso de uno o varios comonómeros tales como caprolactama, hexametilendiamina, 2-metil-pentadiamina (1,5), octametilendiamina (1,8), dodecametilendiamina, isofoforondiamina, trimetilhexametilendiamina, ácido adípico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido aminoundecanoico. Las homopoliamidas y copoliamidas mencionadas, en lo que sigue denominadas poliamidas, se emplean en forma de granulados o de grano partido que poseen una viscosidad en disolución relativa entre 1,4 y 2,4, (medida en solución de m-cresol al 0,5% a 25°C según la norma DIN 53 727), preferiblemente entre 1,50 y 2,1, más preferiblemente entre 1,6 y 1,85. Se pueden preparar según procedimientos conocidos mediante policondensación, polimerización hidrolítica o acidolítica o bien aniónica activada. Preferiblemente, se emplean poliamidas no reguladas con relaciones de grupos extremos $\text{NH}_2/\text{COOH} = 40/60$ a $60/40$. Sin embargo, convenientemente también se pueden emplear poliamidas reguladas, a saber, preferiblemente aquellas en las que la relación de grupos extremos NH_2/COOH esté presente como 90:10 y 80:20 o bien 10:90 y 20:80.

En otra forma de realización preferida, las partículas de vidrio (núcleo de vidrio de la partícula compuesta) presentan un diámetro medio del grano d_{50} de 3 a 80 μm , preferiblemente de 3 a 70 μm y más preferiblemente de 3 a 60 μm . Además, pueden utilizarse partículas de vidrio con un diámetro medio del grano de 20 a 80 μm , preferiblemente de 20 a 70 μm y más preferiblemente de 20 a 60 μm . Distribuciones adecuadas de los tamaños de partícula pueden garantizarse mediante procedimientos conocidos, p. ej., tamizado, cribado. Además, puede tener lugar también un tratamiento posterior en una mezcladora con fuerte cizallamiento, preferiblemente a temperaturas por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero respectivo con el fin de redondear al grano y, con ello, mejorar la capacidad de flujo.

Además, se prefiere que las partículas compuestas presenten un diámetro medio del grano d_{50} de 20 a 150 μm , preferiblemente de 20 a 120 μm , de preferencia de 20 a 100 μm , más preferiblemente de 25 a 80 μm y de manera particularmente preferida de 25 a 70 μm .

La relación referida al peso del polímero a las partículas de vidrio, referida a la totalidad de las partículas compuestas, asciende preferiblemente a 0,1 hasta 30, preferiblemente a 1,0 hasta 10,0 y más preferiblemente a 1,4 hasta 5,0. En este caso, se ha de tener en cuenta la densidad.

En una forma de realización preferida, la densidad de las partículas de vidrio asciende a 0,1 hasta 6,6 g/cm^3 , preferiblemente a 2,0 hasta 6,6 g/cm^3 , más preferiblemente a 2,0 hasta 3,5 g/cm^3 , de manera particularmente preferida a 2,1 hasta 2,7 g/cm^3 , y lo más preferiblemente a 2,2 hasta 2,6 g/cm^3 . El vidrio soplado presenta una densidad esencialmente menor. La densidad de las partículas de vidrio sopladas asciende a 0,1-0,4 g/cm^3 . La densidad de la poliamida asciende aproximadamente a 1,08 hasta 1,24 g/cm^3 .

La relación del diámetro medio del grano d_{50} de las partículas compuestas al diámetro medio del grano d_{50} de las partículas de vidrio asciende preferiblemente a 1,01 hasta 5,0, preferiblemente a 1,05 hasta 5,0. Se prefieren partículas con una clara estructura de núcleo-envolvente: por lo tanto, la relación del diámetro medio del grano d_{50} de las partículas compuestas al diámetro medio del grano d_{50} de las partículas de vidrio asciende preferiblemente a 1,1 hasta 5,0, de preferencia a 1,15 hasta 5,0, de manera particularmente preferida a 1,2 hasta 5,0, más preferiblemente a 1,4 hasta 5,0, de manera particularmente preferida a 1,5 hasta 5,0, más preferiblemente a 1,8 hasta 5,0 y de manera muy particularmente preferida a 2,0 hasta 5,0.

En otra forma de realización preferida, la densidad de las partículas de vidrio es mayor o no mayor que 20%, preferiblemente no mayor que 15%, más preferiblemente no mayor que 10% y de manera particularmente preferida no mayor que 5% menor que la densidad del disolvente utilizado para la precipitación del polímero.

En el caso de la precipitación del polímero en presencia de las partículas de vidrio se utiliza preferiblemente un alcohol (por ejemplo: metanol, etanol, propanol, butanol), preferiblemente etanol como disolvente, siendo la densidad de las partículas de vidrio mayor o de no más de 20%, preferiblemente de no más de 15%, más preferiblemente de no más de 10% y de manera particularmente preferida de no más de 5% menos que la densidad del alcohol, preferiblemente de etanol.

El polvo puede contener las partículas compuestas mencionadas solas o junto con otras cargas (Dry-Blend) y/o coadyuvantes aportados de forma suelta por mezclado. La proporción de las partículas compuestas en el polvo asciende al menos a 50% en peso, preferiblemente al menos a 80% en peso, preferiblemente al menos a 90% en peso, de manera particularmente preferida al menos a 95% en peso y de manera muy particularmente preferida al menos a 99% en peso.

El polvo de acuerdo con la invención puede presentar, además, coadyuvantes y/u otros pigmentos orgánicos o inorgánicos. Coadyuvantes de este tipo pueden ser, p. ej., coadyuvantes de flujo tales como, p. ej., ácidos silícicos precipitados y/o pirógenos. Ácidos silícicos precipitados se ofrecen, por ejemplo, bajo el nombre de producto AEROSIL® con diferentes especificaciones por parte de Evonik Industries AG. Preferiblemente, el 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. Los pigmentos pueden ser, por ejemplo, partículas de dióxido de titanio basadas en rutilo (preferiblemente) o anatasa o partículas de negro de carbono.

Para mejorar la capacidad de tratamiento o para la modificación ulterior del polvo de acuerdo con la invención pueden añadirse a éste pigmentos extraños inorgánicos tales como, p. ej., óxidos de metales de transición, estabilizadores tales como, p. ej., fenoles, en particular fenoles estéricamente impedidos, agentes de igualación y coadyuvantes de flujo tales como, p. ej., ácidos silícicos pirógenos. Preferiblemente, referido al peso total de polímeros en el polvo polimérico se añaden a los polímeros tanta cantidad de estas sustancias como para poder mantener las concentraciones para coadyuvantes indicadas para el polvo de acuerdo con la invención.

Las propiedades de un polvo de precipitación conforme a la presente invención se alcanzan cuando el punto de fusión del componente polimérico durante el primer calentamiento sea al menos 3% mayor que en el caso del segundo calentamiento, medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC); y cuando la entalpía de fusión del componente polimérico durante el primer calentamiento sea al menos 50% mayor que en el caso del segundo calentamiento, medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Propiedades óptimas en el tratamiento ulterior del polvo se alcanzan cuando el punto de fusión del componente polimérico durante el primer calentamiento es 3 a 7% mayor que en el caso del segundo calentamiento, medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC); y cuando la entalpía de fusión del componente polimérico durante el primer calentamiento sea al menos 50% mayor que en el caso del segundo calentamiento, medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para la sinterización por láser es adecuada, en particular, una poliamida 12 que presente una temperatura de fusión de 185 a 189 °C, preferiblemente de 186 a 188 °C, una entalpía de fusión de 112 +/- 17 kJ/mol, preferiblemente de 100 a 125 kJ/mol y una temperatura de consolidación de 138 a 143 °C, preferiblemente de 140 a 142 °C.

La invención proporciona también un procedimiento para la preparación de los polvos de acuerdo con la invención arriba mencionados, en el que un polímero, bajo la acción de presión y/o temperatura para la generación de una disolución al menos parcial, se pone en contacto con un medio que contiene disolvente, el cual disuelve el polímero, en presencia de partículas de vidrio y, a continuación, el polímero precipita a partir de la disolución al menos parcial, y se obtienen partículas compuestas que se preparan mediante partículas de vidrio revestidas en su totalidad o en parte con un polímero precipitado, presentando las partículas de vidrio un diámetro medio del grano d_{50} de 3 a 100 μm .

Una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención resulta en que se ahorra una etapa de trabajo en la preparación del polvo, dado que ya no es necesaria la mezcladura de partículas poliméricas y partículas auxiliares o bien de carga en la mezcla seca.

5 En un procedimiento preferido, las partículas de vidrio se eligen de esferas de vidrio macizas, esferas de vidrio huecas, esferas de vidrio porosas, partículas de vidrio soplado, fibras de vidrio. Las respectivas partículas de vidrio pueden estar configuradas en diferentes formas: en forma de esfera, en forma de plaquitas o alargadas. Además de ello, las respectivas partículas de vidrio pueden ser de cantos vivos, redondeadas o lisas. Las mencionadas partículas de vidrio pueden ser revestidas, antes de la aplicación del polímero a precipitar, eventualmente de manera adicional con agentes de encolado.

10 Además, se prefiere que las partículas de vidrio presenten una relación de aspecto, (es decir, una relación de longitud a anchura) de 20 o menor, preferiblemente de 15 o menor, más preferiblemente de 10 o menor, aún más preferiblemente de 8 o menor, de manera adicionalmente preferida de 5 o menor, de manera particularmente preferida de 4 o menor, de manera adicionalmente particularmente preferida de 3 o menor, de manera particularmente preferida de 2 o menor, más preferiblemente de 1,5 o menor y de manera muy particularmente
15 preferida de 1,2 o menor.

El polímero precipitable se elige preferiblemente de poliolefinas, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poliacetal, poliestireno, poliamidas, polisulfonas, poli-(N-metilmecacrilimidias) (PMMI), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(fluoruros de vinilideno) (PVDF), ionómeros, polietercetonas, poliariletercetonas, poliamida, copoliamida o mezclas de los mismos, en particular mezclas a base de homopoliamida y copoliamida, poliamidas AABB o
20 mezclas de las mismas, en particular mezclas de homopoliamida y copoliamida. En otra forma de realización preferida se utilizan poliamidas AABB en forma pura sin mezcla con otro polímero.

En otra forma de realización preferida, el polímero para el revestimiento de las partículas de vidrio se obtiene mediante precipitación de al menos una poliamida del tipo AABB o mediante precipitación conjunta de al menos una poliamida del tipo AB y al menos una poliamida del tipo AABB. En este caso, se prefieren poliamidas co-precipitadas, estando contenidas al menos poliamida 11 o poliamida 12 y al menos una poliamida a base de
25 PA1010, PA1012, PA1212 y PA1013.

El tipo de disolvente y el contenido en disolvente, así como los otros parámetros con el fin de disolver y precipitar de nuevo al polímero correspondiente dependen en este caso del polímero, y ya se han descrito antes más arriba.

30 Las siguientes explicaciones se refieren a polímeros que se pueden disolver en medio alcohólico, en particular poliamidas. Para el revestimiento de partículas de vidrio con polímeros para los que se utilizan o se deben utilizar otros disolventes deben adaptarse de manera correspondiente los parámetros y los disolventes.

En una forma de realización preferida, el procedimiento de la invención se caracteriza porque se emplea una suspensión, obtenible mediante suspensión de las partículas de vidrio en un medio que contiene el disolvente que disuelve el polímero, por ejemplo, un medio alcohólico, bajo la incorporación de una introducción de energía mayor que 1000 kJ/m³. Con ello resultan, en general, suspensiones ya muy utilizables de las partículas en el medio. La
35 incorporación de energía comentada se puede efectuar mediante grupos conocidos. Grupos conocidos pueden ser: amasadores planetarios, máquinas de rotor-estator, molino de bolas con mecanismo agitador, molino de cilindros y similares.

Las suspensiones útiles para la invención se generan en un medio que contiene disolventes que disuelven el polímero, por ejemplo, un medio alcohólico. En el caso de un medio alcohólico puede tratarse, en este caso, de un alcohol puro, de una mezcla de varios alcoholes o también de alcoholes con un contenido en agua u otras sustancias que no influyen esencialmente de manera desventajosa en la precipitación deseada de las poliamidas. El medio alcohólico de las suspensiones presenta preferiblemente un contenido menor que 50% en peso de sustancias no alcohólicas (preferiblemente agua), de manera particularmente preferida menos de 10% en peso y de manera
40 conveniente menos de 1% en peso de sustancias extrañas no alcohólicas. Para la invención entran en consideración, en general, todos los tipos de alcoholes o mezclas de los mismos que permitan una precipitación de polímeros, preferiblemente poliamidas, bajo las condiciones deseadas (presión y temperatura). En un caso particular, para el experto en la materia resulta posible sin mayor complejidad adaptar el sistema a los requisitos especiales. Preferiblemente, para el procedimiento de la invención se utilizan como medio alcohólico para la
45 precipitación de la poliamida y/o la suspensión de las partículas de vidrio uno o varios alcoholes que presentan una relación numérica de átomos de oxígeno a átomos de carbono en el intervalo de 1:1 a 1:5.

Alcoholes típicos para la preparación de la suspensión de las partículas de vidrio son aquellos con una relación de oxígeno a carbono de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 y 1:5, preferiblemente aquellos con una relación de oxígeno a carbono de 1:2

y 1:3, de manera particularmente preferida con una relación de oxígeno a carbono de 1:2. De manera muy particularmente conveniente pasa a emplearse etanol en la preparación de una suspensión de las partículas de vidrio, así como en la precipitación del polímero precipitable, preferiblemente de las poliamidas.

- Como ya se ha explicado arriba, el polímero precipitable se elige preferiblemente de poliolefinas, polietileno, polipropileno, poli (cloruro de vinilo), poliacetal, poliestireno, poliimidas, polisulfonas, poli-(N-metilmetacrilidas) (PMMI), poli (metacrilato de metilo) (PMMA), poli (fluoruros de vinilideno) (PVDF), ionómeros, polietercetonas, poliariletercetonas, poliamida, copoliamida o mezclas de los mismos, en particular mezclas a base de homopoliamida y copoliamida. La poliamida precipitable se disuelve en un disolvente correspondiente con el fin de precipitar de nuevo para el revestimiento de las partículas de vidrio sobre la superficie del mismo.
- Preferiblemente, como polímeros precipitables se emplean poliamidas. El polímero precipitable es preferiblemente una poliamida que presenta por cada grupo carbonamida al menos 8 átomos de carbono. De manera particularmente preferida, el polímero es una poliamida que presenta 10 o más átomos de carbono por cada grupo carbonamida. Preferiblemente, poliamidas empleables como material de partida para el procedimiento de la invención comprenden, entre otros, poliamida 11, poliamida 12 y poliamidas con más de 12 átomos de carbono alifáticamente unidos por cada grupo carbonamida, preferiblemente poliamida 12. Además, pueden emplearse las correspondientes copoliamidas o mezclas a base de homopoliamidas y copoliamidas que contienen al menos 70 por ciento en peso de los componentes mencionados. Como comonómeros pueden contener, según ello, 0 a 30 por ciento en peso de uno o varios comonómeros tales como caprolactama, hexametilendiamina, 2-metil-pentadiamina (1,5), octametilendiamina (1,8), dodecametilendiamina, isoforondiamina, trimetilhexametilendiamina, ácido adípico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido aminoundecanoico. Las homopoliamidas y copoliamidas mencionadas, en lo que sigue denominadas poliamidas, se emplean en forma de granulados o de grano partido que poseen una viscosidad en disolución relativa entre 1,5 y 2,3, (medida en solución de m-cresol al 0,5% a 25°C según la norma DIN 53 727), preferiblemente entre 1,70 y 1,95. Se pueden preparar según procedimientos conocidos mediante policondensación, polimerización hidrolítica o acidolítica o bien aniónica activada. Preferiblemente, se emplean poliamidas no reguladas con relaciones de grupos extremos $\text{NH}_2/\text{COOH} = 40/60$ a $60/40$. La poliamida de partida puede contener como máximo 0,2 por ciento en peso de H_3PO_4 . Preferiblemente, se emplea poliamida exenta de H_3PO_4 . Sin embargo, convenientemente también se pueden emplear poliamidas reguladas, a saber, preferiblemente aquellas en las que la relación de grupos extremos NH_2/COOH esté presente como 90:10 y 80:20 o bien 10:90 y 20:80.
- La solución de los polímeros precipitables, preferiblemente de las poliamidas, para la precipitación puede prepararse de todas las maneras conocidas. Ventajosa es una disolución en lo posible completa de los polímeros precipitables, preferiblemente de la poliamida, en el medio correspondiente, preferiblemente un medio alcohólico, en presencia de las partículas de vidrio suspendidas en el mismo. La disolución puede fomentarse mediante el empleo de presión y/o temperatura. Convenientemente, se procede de manera que el polímero precipitable, preferiblemente la poliamida, se dispone en el medio alcohólico y, bajo la acción de una temperatura elevada, se disuelve a lo largo del tiempo necesario. La suspensión de las partículas de vidrio puede añadirse antes, durante o después de la disolución del polímero precipitable, preferiblemente de la poliamida. Convenientemente, la suspensión de las partículas de vidrio se dispone al mismo tiempo con el polímero precipitable, preferiblemente con la poliamida. El proceso de disolución es sustentado de manera favorable mediante el empleo de grupos de agitación adaptados. La precipitación del polímero precipitable, preferiblemente de la poliamida, puede sustentarse asimismo mediante la aplicación de presión y/o temperatura. Así, preferiblemente, una disminución de la temperatura y/o una destilación (preferiblemente a presión reducida) del disolvente, es decir, del medio alcohólico, conducen a la precipitación del polímero precipitable, preferiblemente de la poliamida. Sin embargo, también es posible sustentar la precipitación mediante la adición de un anti-disolvente (agente de precipitación).
- En otro procedimiento preferido, después de la formación de las partículas compuestas se lleva a cabo un tratamiento posterior en una mezcladora con fuerte cizallamiento. En este caso, la temperatura se encuentra de manera particularmente preferida por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero respectivo. Esta medida sirve para redondear el grano y mejorar la capacidad de flujo.

Los parámetros arriba mencionados se determinan como sigue:

- La superficie según BET se determinó según la norma DIN ISO 9277: 2003-05 con un aparato de adsorción de gases de la razón social Micromeritics para la determinación de la superficie específica según el procedimiento BET (Micromeritics TriStar 3000 V6.03; V6.03 se refiere a la versión del software Win3000). La superficie según BET se determinó mediante adsorción de gases de nitrógeno según el procedimiento volumétrico discontinuo (norma DIN ISO 9277: 2003-5, Cap. 6.3.1). Para ello, se determinaron varios (siete) puntos de medición a presiones relativas P/P0 entre 0,05 y 0,20. El calibrado del volumen muerto tuvo lugar mediante He (pureza mínima 4,6 [99,996%] de acuerdo con las instrucciones de trabajo o bien al menos de 4,0 [99,99%] de acuerdo con la norma; esto es válido

también para N₂). Las muestras se desgasificaron en cada caso durante 1 hora a la temperatura ambiente (21°C) y durante 16 horas a 80°C bajo vacío. La superficie específica se refirió a la muestra desgasificada. La evaluación tuvo lugar mediante determinación de múltiples puntos (norma DIN ISO 9277: 2003-05, Cap. 7.2). La temperatura durante la medición ascendió a 77 K.

- 5 El tamaño de partícula (finura d₅₀) se determinó mediante difracción láser. Las mediciones se llevaron a cabo con un aparato Malvern Mastersizer 2000. En este caso, se trata de una medición en seco. Para la medición se aportaron dosificadamente en cada caso 20-40 g de polvo con ayuda del aparato de dispersión en seco Scirocco. La rendija de vibración se hizo funcionar con una tasa de aportación de 70%. La presión del aire de dispersión ascendió a 3 bar. En el caso de cada medición tuvo lugar una medición del fondo (10 segundos / 10000 mediciones individuales). El tiempo de medición de la muestra era de 5 segundos (5000 mediciones individuales). El índice de refracción, así como el valor de la luz azul se establecieron en 1,52. Para la evaluación se recurrió a la teoría Mie.

La densidad aparente resulta conforme a la norma DIN EN ISO 60.

El contenido en partículas se determina mediante una determinación de cenizas/residuos de incandescencia según la norma DIN EN ISO 3451 parte 1 y parte 4.

- 15 Una determinación de la viscosidad en disolución tuvo lugar en solución de meta-cresol al 0,5% según la norma ISO 307.

- Objeto de la presente invención son también procedimientos para la preparación de cuerpos moldeados mediante un procedimiento que trabaja por tandas, en el que selectivamente se funden zonas de la capa de polvo respectiva mediante la incorporación de energía electromagnética, consiguiéndose la selectividad mediante la aplicación de susceptores, inhibidores, absorbedores o mediante máscaras, en donde al menos se utiliza un polvo que contiene partículas compuestas que están revestidas, en su totalidad o en parte, con un polímero precipitado, presentando las partículas de vidrio un diámetro medio del grano d₅₀ de 3 a 100 µm.

- Objeto de la presente invención son también cuerpos moldeados que se han obtenido a partir del polvo de acuerdo con la invención mediante el procedimiento antes mencionado. El cuerpo moldeado, producido de esta manera, contiene en este caso o bien un polímero o bien polímeros que se eligen preferiblemente de poliolefinas, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poliacetal, poliestireno, poliimidaz, polisulfonas, poli-(N-metilmetacrilimidaz) (PMMI), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(fluoruros de vinilideno) (PVDF), ionómeros, polietercetonas, poliariletercetonas, poliamida, copoliamida o mezclas de los mismos, en particular mezclas a base de homopoliamida y copoliamida. En otra forma de realización preferida, el polímero es una poliamida del tipo AABB o una mezcla de al menos una poliamida del tipo AB y al menos una poliamida del tipo AABB. En este caso, se prefieren mezclas de poliamidas en donde están contenidas al menos poliamida 11 o poliamida 12 y al menos una poliamida a base de PA1010, PA1012, PA1212 o PA1013.

- Ventajas en el caso de este procedimiento utilizando el polvo de acuerdo con la invención resultan debido a que el polvo ya no se disgrega, en la pieza componente se forman menos rechupes, así como de la mejor capacidad de reciclaje, y las piezas componentes presentan una calidad uniforme y propiedades mecánicas más uniformes, así como existe una separación nítida entre zonas fundidas y zonas no fundidas, y porque la deformación de las piezas componentes es pequeña.

- La energía es incorporada mediante radiación electromagnética, y la selectividad se incorpora, por ejemplo, mediante máscaras, aplicación de inhibidores, absorbedores, susceptores o bien mediante un enfoque de la radiación, por ejemplo, mediante láser. La radiación electromagnética abarca el intervalo de 100 nm a 10 cm, preferiblemente entre 400 nm y 10.600 nm o entre 800 y 1.060 nm. La fuente de radiación puede ser, por ejemplo, un generador de microondas, un láser adecuado, un láser de fibras, un radiador calefactor o una lámpara, pero también combinaciones de los mismos. Después del enfriamiento de todas las capas puede retirarse el cuerpo moldeado.

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

- Los procedimientos de sinterización por láser son ampliamente conocidos y se basan en la sinterización selectiva de partículas poliméricas, en los que capas de partículas poliméricas son expuestas brevemente a una luz láser y, de esta forma, se unen entre sí las partículas poliméricas que fueron expuestas a la luz láser. Mediante la sinterización subsiguiente de capas de partículas poliméricas se producen objetos tridimensionales. Particularidades con respecto al procedimiento de la sinterización láser se pueden deducir, p. ej., de los documentos US 6 136 948 y WO 96/06881.

Otros procedimientos bien adecuados son el procedimiento SIV tal como se describe en el documento WO 01/38061, o un procedimiento tal como se describe en el documento EP 1 015 214. Ambos procedimientos trabajan con una calefacción infrarroja plana para la fundición del polvo.

- 5 La selectividad de la fundición se alcanza, en el caso del primero, mediante la aplicación de un inhibidor, en el caso del segundo procedimiento, mediante una máscara. Otro procedimiento se describe en el documento DE 103 11 438. En el caso de éste, la energía requerida para la fundición es incorporada mediante un generador de microondas y la selectividad se alcanza mediante la aplicación de un suscepter.

- 10 Otros procedimientos adecuados son aquellos que trabajan con un absorbedor que está contenido en el polvo o que es aplicado mediante procedimientos de chorro de tinta tal 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.

Los cuerpos moldeados que se producen mediante un procedimiento que trabaja por tandas, en el que se funden selectivamente zonas, se distinguen porque presentan al menos un polímero, así como un material de refuerzo. Además, se reduce la tendencia a la deformación y se consigue una mejora en la capacidad de reproducción de las propiedades mecánicas en el cuerpo moldeado.

- 15 Los cuerpos moldeados pueden presentar, además, coadyuvantes (en este caso son válidos los datos iguales que para el polvo de polímero) tales como, p. ej., estabilizadores térmicos tales como, p. ej., derivados de fenol estéricamente impedidos. Preferiblemente, los cuerpos moldeados presentan menos de 3% en peso, de manera particularmente preferida 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.
- 20 Sectores de aplicación para estos cuerpos moldeados se han de considerar tanto en el prototipado rápido como en la fabricación rápida. Con esta última se quieren dar a entender series pequeñas, es decir, la producción de más de una misma pieza en la que, sin embargo, la producción mediante un útil de colada por inyección no es rentable. Ejemplos de ello son piezas para vehículos de turismo muy valiosos que se producen solo en un número pequeño de unidades, o piezas de recambio para el deporte del motor, en las que, junto a un número pequeño de unidades,
- 25 juega también un papel el momento de la disponibilidad. Sectores en los que se utilizan las piezas pueden ser la industria aeronáutica y aeroespacial, la técnica médica, la construcción de maquinaria, la construcción de automóviles, la industria deportiva, la industria de los electrodomésticos, la electroindustria y el estilo de vida.

- 30 La invención se refiere también al uso del polvo de acuerdo con la invención en un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados mediante un procedimiento que trabaja por tandas, en el que selectivamente zonas de la capa de polvo respectiva se funden mediante la incorporación de energía electromagnética, alcanzándose la selectividad mediante la aplicación de susceptores, inhibidores, absorbedores o mediante máscaras, utilizándose al menos un polvo que contiene partículas compuestas que están revestidas, en su totalidad en parte, con un polímero precipitado, presentando las partículas de vidrio un diámetro medio del grano d_{50} de 3 a 100 μm .

- 35 Los siguientes Ejemplos han de describir el polvo de acuerdo con la invención, así como su uso, sin limitar la invención a estos Ejemplos. Los valores de medición de la densidad aparente se determinaron con un conjunto de aparatos según la norma DIN EN ISO 60

Ejemplos

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

- 40 400 kg de PA12 no regulada, preparada mediante polimerización hidrolítica, con una viscosidad relativa en disolución de 1,62 y un contenido en grupos extremos de 75 mmol/kg de COOH o bien 69 mmol/kg de NH₂ se introducen con 2500 l de etanol, desnaturalizado con 2-butanona y 1% de contenido de agua, en el espacio de 5 horas en una caldera con agitación de 3 m³ (a = 160 cm) a 145 °C y bajo agitación (agitador de paletas planas, x = 80 cm, número de revoluciones = 49 rpm) se deja durante 1 hora a esta temperatura. A continuación, la temperatura del manto se reduce a 124 °C y bajo destilación continua del etanol con una tasa de refrigeración de 25 K/h, al
- 45 mismo número de revoluciones del agitador, la temperatura interna se lleva a 125 °C. Desde este punto, en el caso de una tasa de enfriamiento idéntica, la temperatura de la envolvente se mantuvo en 2K – 3K por debajo de la temperatura interna. La temperatura interna se llevó con la misma tasa de enfriamiento a 117 °C y luego se mantuvo constante durante 60 minutos. Después, se continuó separando por destilación a una tasa de refrigeración de 40 K/h y, de esta forma, la temperatura interna se llevó a 111 °C. A esta temperatura se inició la precipitación, reconocible
- 50 en el desprendimiento de calor. La velocidad de destilación se aumentó de modo que la temperatura interna no aumentara por encima de 111,3 °C. Al cabo de 25 minutos, descendió la temperatura interna, lo cual indicó el final de la precipitación. Mediante separación por destilación adicional y enfriamiento por encima del manto, la

temperatura de la suspensión se llevó a 45 °C y después la suspensión se transfirió a un secador de paletas. El etanol se separó por destilación a 70 °C/ 400 mbar y el residuo se secó posteriormente a continuación a 20 mbar/ 86 °C durante 3 horas.

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

Análogamente al modo de proceder mostrado en el Ejemplo 1 o según el documento DE 19708146 se preparó un polvo con partículas de vidrio como núcleo y una envolvente a base de PA12, PA6.13, PA12/10.13, PA12/10.12, PA 10.12, PA10.10, PA6.12, PA10.13, PA6.18, PA12.18.

Ejemplo 2: Precipitación mono-etapa de PA12 con partículas de vidrio (de acuerdo con la invención)

10 De manera correspondiente al Ejemplo 1, 250 – 375 kg de una PA12, preparada mediante polimerización hidrolítica, con una viscosidad en solución (η_{rel}) relativa de 1,62 y un contenido en grupos extremos de 75 mmol/kg de COOH o bien 66 mmol/kg de NH₂ en presencia de 162,5 – 250 kg de partículas de vidrio se precipitó con los datos característicos representados en la Tabla 1. Los resultados y los parámetros se recopilan en la Tabla 2.

Tabla 1: Datos característicos de las distintas partículas de vidrio utilizadas en los Ejemplos 2 a 5:

Partículas de vidrio	d ₅₀
Polvo de vidrio	20 µm
HGK (esferas de vidrio huecas)	17 µm
HGK Poraver	40-60 µm
Esferas de vidrio c40-80	40-80 µm
Esferas de vidrio Tipo 6	5-6 µm
Esferas de vidrio Tipo 1	30-45 µm
Esferas de vidrio Tipo 1 <63 µm	<63 µm
Esferas de vidrio Tipo 1 30-50 µm	30-50 µm
Esferas de vidrio Tipo 1 a 30 µm	hasta 30 µm
Esferas de vidrio fuerza Swarco revestidas y no revestidas *	40-80 µm
Fibras de vidrio MF 7982	14 µm; longitud: 210 µm
Fibras de vidrio MF 7980	14 µm; longitud: 190 µm

15 * la denominación “revestido” o bien “no revestido” no se refiere al polímero precipitado, sino a una impregnación separada de las partículas de vidrio.

En este ejemplo se modificaron las condiciones de precipitación con respecto al Ejemplo 1 de la siguiente manera:

Temperatura de precipitación: 108 °C

Tiempo de precipitación: 150 min

20 Número de revoluciones del agitador: 40 a 77 rpm

La caracterización (densidad aparente, diámetro y superficie según BET) de los polvos preparados conforme al Ejemplo 2 se recopila en la Tabla 2. Junto a ello, la Tabla 2 indica también las cantidades empleadas de poliamida, partículas de vidrio y etanol, así como el número de revoluciones del agitador utilizado en el procedimiento.

Tabla 2: Caracterización de los polvos preparados conforme al Ejemplo 2

RD rpm	SD g/L	d ₅₀ µm	BET m ² /g	EtOH L	PA kg	Partículas de vidrio kg
Polvo de vidrio en PA12						
40	370-380	42	7,4 - 9,5	2500	375	206
40	310-320	46 – 53	10,6 - 9,9	2500	375	162,5
52	350-380	35	8 - 5,4	2500	348	232
65	400	35	4,6	2500	348	232

ES 2 689 970 T3

HGK en PA12						
40	246-378	39	12,8-11,4	2500	375	93,75
40		29	7,7	2500	348	150
40	243	24	9,1	2500	348	232
40	270	33	6,7	2500	348	116
HGK Poraver en PA12						
39	421	79	3,6	2500	348	232
Esferas de vidrio c40-80 en PA12						
66	424	76,1	10	2500	37 5	161
66	479	87	7,6	2500	25 0	167
66	549	93	6,9	2500	25 0	250
Esferas de vidrio Tipo 6 en PA12						
77	404	27,3	6,4	2500	250	157
Esferas de vidrio Tipo 1 <63µm en PA12						
39	442	84	4,8	2500	348	150
39	446	71	5	2500	348	232
39	455	60	4,4	2500	239	239
39	489	52	3,2	2500	195,5	293,5
39	531	41	2,6	2500	130	305
39	631	59	2,2	2500	78	313
39	641	39	1,9	2500	78	313
39	805	37	1,1	2500	35	313
Esferas de vidrio Tipo 1 0-30 µm en PA12						
39	425	51	4,1	2500	348	232
Esferas de vidrio Tipo 1 <30-50 µm en PA12						
44	486	63,8	4,7	2500	313	213
44	499	63,7	4,2	2500	313	213
44	471	64	5,1	2500	313	213
44	474	64	5,1	2500	313	213
39	495	83	4,1	2500	348	232
39	538	44	2,5	2500	130	305
39	638	38	1,7	2500	78	313
39	535	40	2,2	2500	130	305
39	626	40	1,9	2500	78	313
Esferas de vidrio MF 7982 en PA12						
53	337	67	11,8	2500	375	100
53	325	67,3	14,2	2500	375	163
65	318	72	10	2500	348	232
39	327	71	6,5	2500	348	232
Esferas de vidrio MF 7980 en PA12						
53	355	75	7,1	2500	375	94
53	352	74,7	7,5	2500	375	94
53	392	70	4,8	2500	375	44
53	382	77,5	7,7	2500	375	44
Esferas de vidrio fuerza Swarco 40-80 (no revestidas*) en PA12						
39	392	89	5,9	2500	348	150
39	494	110	4,1	2500	348	232
39	540	108	4,1	2500	348	348

Esferas de vidrio fuerza Swarco 40-80 (c3 revestidas*) en PA12						
39	441	110	4,5	2500	348	150
39	474	109	4,7	2500	348	232
39	530	109	5,2	2500	348	348

RD = número de revoluciones del agitador; SD = densidad aparente

* la denominación “revestido” o bien “no revestido” no se refieren al polímero precipitado, sino a una impregnación separada de las partículas de vidrio. El agente de encolado para la fuerza Swarco empleada es c-aminopropiltriethoxisilano.

5 Ejemplo 3: Precipitación mono-etapa de PA12 con partículas de vidrio (de acuerdo con la invención)

De manera correspondiente al Ejemplo 1, 228 – 292 kg de una PA6.13, preparada mediante polimerización hidrolítica, con una viscosidad en solución (η_{rel}) relativa de 1,81 y un contenido en grupos extremos de 11 mmol/kg de COOH o bien 89 mmol/kg de NH_2 en presencia de 40 – 157 kg de partículas de vidrio se precipitó con los datos característicos representados en la Tabla 1.

10 En este ejemplo se modificaron las condiciones de precipitación con respecto al Ejemplo 1 de la siguiente manera:

Temperatura de precipitación: 121 °C

Tiempo de precipitación: 150 min

Número de revoluciones del agitador: 52-53 rpm

15 La caracterización (densidad aparente, diámetro y superficie según BET) de los polvos preparados conforme al Ejemplo 3 se recopila en la Tabla 3. Junto a ello, la Tabla 3 indica también las cantidades empleadas de poliamida, partículas de vidrio y etanol, así como el número de revoluciones del agitador utilizado en el procedimiento.

Tabla 3: Caracterización de los polvos preparados conforme al Ejemplo 3

RD rpm	SD g/L	d50 μm	BET m^2/g	EtOH L	PA kg	Partículas de vidrio kg
Polvo de vidrio de cuarzo en PA6.13						
53	349	62	13,9	2500	292	125
52	401	56	5,2	2500	228	99
52	405	54	5,8	2500	228	123
HGK en PA6.13						
52	341	60	4,3	2500	228	40
52	327	53	4,1	2500	228	57
Partículas de vidrio Tipo 1 <63μm en PA6.13						
53	436	59	3,4	2500	292	157
Partículas de vidrio Tipo 1 <63μm y polvo de vidrio de cuarzo en PA6.13						
53	438	64	5,0	2500	292	62,5/62,5

RD = número de revoluciones del agitador; SD = densidad aparente

Ejemplo 4: Precipitación mono-etapa de PA12/10.13 con partículas de vidrio (de acuerdo con la invención)

20 De manera correspondiente al Ejemplo 1, 39 – 156 kg de una PA12, preparada mediante polimerización hidrolítica, con una viscosidad en solución (η_{rel}) relativa de 1,87 y un contenido en grupos extremos de 2 mmol/kg de COOH o bien 79 mmol/kg de NH_2 , así como de 39 – 156 kg de una PA10.13, preparada mediante polimerización hidrolítica, con una viscosidad en solución (η_{rel}) relativa de 1,82 y un contenido en grupos extremos de 10 mmol/kg de COOH o bien 119 mmol/kg de NH_2 , en presencia de 213 – 313 kg de partículas de vidrio se precipitó con los datos característicos representados en la Tabla 1.

25

En este ejemplo se modificaron las condiciones de precipitación con respecto al Ejemplo 1 de la siguiente manera:

Temperatura de precipitación: 102 °C

Tiempo de precipitación: 150 min

Número de revoluciones del agitador: 39 rpm

La caracterización (densidad aparente, diámetro y superficie según BET) de los polvos preparados conforme al Ejemplo 4 se recopila en la Tabla 4. Junto a ello, la Tabla 4 indica también las cantidades empleadas de poliamida, partículas de vidrio y etanol, así como el número de revoluciones del agitador utilizado en el procedimiento.

Tabla 4: Caracterización de los polvos preparados conforme al Ejemplo 4

RD rpm	SD g/L	d50 μm	BET m^2/g	EtOH L	PA kg	Partículas de vidrio kg
Esferas de vidrio Tipo 1 30-50 μm en PA12/10.13						
39	654	72	2,9	2500	65/65	313
39	724	51	4,5	2500	39/39	305
Esferas de vidrio Tipo 1 <63 μm en PA12/10.13						
66	554-533	60-62,7	4,1-7,9	2500	156/156	213

5 RD = número de revoluciones del agitador; SD = densidad aparente

Ejemplo 5: Precipitación mono-etapa de PA12/10.12 con partículas de vidrio (de acuerdo con la invención)

De manera correspondiente al Ejemplo 1, 286 – 313 kg de una PA12/10.12, preparada mediante polimerización hidrolítica, con una viscosidad en solución (η_{rel}) relativa de 1,82 y un contenido en grupos extremos de 71 mmol/kg de COOH o bien 35 mmol/kg de NH_2 , en presencia de 154 – 234 kg de partículas de vidrio se precipitó con los datos característicos representados en la Tabla 1.

10

En este ejemplo se modificaron las condiciones de precipitación con respecto al Ejemplo 1 de la siguiente manera:

Temperatura de precipitación: 103 °C

Tiempo de precipitación: 135-145 min

Número de revoluciones del agitador: 39-53 rpm

15

La caracterización (densidad aparente, diámetro y superficie según BET) de los polvos preparados conforme al Ejemplo 5 se recopila en la Tabla 5. Junto a ello, la Tabla 5 indica también las cantidades empleadas de poliamida, partículas de vidrio y etanol, así como el número de revoluciones del agitador utilizado en el procedimiento.

Tabla 5: Caracterización de los polvos preparados conforme al Ejemplo 5

RD rpm	SD g/L	d50 μm	BET m^2/g	EtOH L	PA kg	Partículas de vidrio kg
Partículas de vidrio Tipo 1 <63 μm en PA12/10.12						
53	477	46,8	2,9	2500	313	213
39	503	118		2500	286	154
39	501	107	3,3	2500	286	190
39	517	99	2,9	2500	286	234

RD = número de revoluciones del agitador; SD = densidad aparente

20

REIVINDICACIONES

1. Polvo para uso en un procedimiento que trabaja por tandas para la producción de cuerpos moldeados, en el que selectivamente se funden zonas de la capa de polvo respectiva mediante la incorporación de energía electromagnética, que contienen partículas compuestas que se preparan, en su totalidad o en parte, con partículas de vidrio revestidas con un polímero precipitado, presentando las partículas de vidrio un diámetro medio del grano d_{50} de 3 a 100 μm , determinado mediante refracción láser.
2. El polvo según la reivindicación 1, caracterizado por que las partículas de vidrio se eligen de esferas de vidrio macizas, esferas de vidrio huecas, esferas de vidrio porosas, partículas de vidrio soplado, en donde las mencionadas partículas de vidrio pueden ser revestidas, antes de la aplicación del polímero a precipitar, eventualmente de manera adicional con agentes de encolado.
3. El polvo según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el polímero precipitable se elige de poliolefinas, polietileno, polipropileno, poli (cloruro de vinilo), poliacetal, poliestireno, poliimidas, polisulfonas, poli-(N-metilmetakrilimidias) (PMMI), poli (metacrilato de metilo) (PMMA), poli (fluoruros de vinilideno) (PVDF), ionómeros, polietercetonas, poliariletercetonas, poliamida, copoliamida o mezclas de los mismos.
4. El polvo según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las partículas de vidrio presentan un diámetro medio del grano d_{50} de 3 a 80 μm , determinado mediante refracción láser.
5. El polvo según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que las partículas compuestas presentan un diámetro medio del grano d_{50} de 20 a 150 μm , determinado mediante refracción láser.
6. El polvo según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la relación referida al peso del polímero a las partículas de vidrio referida a la totalidad de las partículas compuestas asciende a 0,1 a 30.
7. El polvo según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la relación del diámetro medio del grano d_{50} de las partículas compuestas al diámetro medio del grano d_{50} de las partículas de vidrio asciende a 1,01 hasta 5,0, determinado mediante refracción láser.
8. El polvo según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la densidad de las partículas de vidrio es mayor o no mayor que 20% menor que la densidad del disolvente utilizado para la precipitación del polímero.
9. El polvo según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la densidad de las partículas de vidrio es mayor o no mayor que 20% menor que la densidad de etanol.
10. El polvo según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la proporción de las partículas compuestas en el polvo asciende al menos a 50% en peso.
11. El polvo según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el punto de fusión del componente polimérico durante el primer calentamiento es 3-7% mayor que en el caso del segundo calentamiento, medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).
12. El polvo según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la entalpía de fusión del componente polimérico durante el primer calentamiento es al menos 50% mayor que en el caso del segundo calentamiento, medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).
13. Procedimiento para la preparación de polvos, en particular como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que un polímero, bajo la acción de presión y/o temperatura para la generación de una disolución al menos parcial, se pone en contacto con un medio que contiene disolvente, el cual disuelve el polímero, en presencia de partículas de vidrio y, a continuación, el polímero precipita a partir de la disolución al menos parcial, y se obtienen partículas compuestas que se preparan mediante partículas de vidrio revestidas en su totalidad o en parte con un polímero precipitado, presentando las partículas de vidrio un diámetro medio del grano d_{50} de 3 a 100 μm , determinado mediante refracción láser.
14. Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados mediante un procedimiento que trabaja por tandas, en el que selectivamente se funden zonas de la capa de polvo respectiva mediante la incorporación de energía electromagnética, en donde la selectividad se consigue a través de la aplicación de susceptores, absorbedores, inhibidores o mediante máscaras, utilizándose un polvo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12.

15. Uso de un polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en un procedimiento según la reivindicación 14.

16. Cuerpo moldeado, que ha sido obtenido mediante el procedimiento según la reivindicación 14, utilizando el polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

5 17. Polvo, obtenible según un procedimiento según la reivindicación 13.