

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 803**

51 Int. Cl.:

**C08L 53/00** (2006.01)

**C09D 153/00** (2006.01)

**B32B 27/34** (2006.01)

**C08G 69/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2005 E 05112990 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 1693415**

54 Título: **Polvo de polímero con polieteramida en bloque y el uso en un procedimiento conformador, y cuerpos moldeados producidos a partir de este polvo de polímero**

30 Prioridad:

**19.02.2005 DE 102005008044**

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

**05.08.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MONSHEIMER, SYLVIA;  
BAUMANN, FRANK-ERICH;  
GREBE, MAIK;  
SIMON, ULRICH y  
HESSEL, SIGRID**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 721 803 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 de polímero con polieteramida en bloque y el uso en un procedimiento conformador, y cuerpos moldeados producidos a partir de este polvo de polímero

5 La habilitación ininterrumpida de prototipos es una misión frecuentemente establecida en los últimos tiempos. Particularmente adecuados son procedimientos que trabajan sobre la base de materiales en forma de polvo y en los que de manera estratificada, mediante fundición selectiva y compactación, se producen las estructuras deseadas. En este caso, se puede renunciar a construcciones estáticas en el caso de saledizos y escalonamientos, dado que el lecho de polvo que rodea a las zonas fundidas ofrece un efecto sustentador suficiente. Asimismo, se suprime el trabajo posterior de retirar los sostenes. Los procedimientos son también adecuados para la producción de series a  
10 pequeña escala.

15 La invención se refiere a un polvo de polímero con una polieteramida en bloque a base de un ácido oligoamidadicarboxílico y polieteramidas, preferiblemente a base de un ácido oligoamidadicarboxílico y polieterdiaminas, al uso de este polvo en procedimientos de conformación, así como a cuerpos moldeados producidos mediante un procedimiento que trabaja por capas, con el cual se funden selectivamente zonas de una capa de polvo, utilizando este polvo. Después del enfriamiento y de la compactación de las zonas fundidas previamente capa por capa, puede retirarse del lecho de polvo el cuerpo moldeado.

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

En lo que sigue se describen algunos procedimientos con los que se pueden producir piezas moldeadas de acuerdo con la invención a partir del polvo de acuerdo con la invención, sin que la invención deba limitarse a los mismos.

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

30 El 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 (ambos de DTM Corporation). Para esta aplicación se reivindica una pluralidad de polímeros y copolímeros, tales como, p. ej., poliacetato, polipropileno, polietileno, ionómeros y poliamida.

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

40 Otros procedimientos adecuados son aquellos que trabajan con un absorbedor que está contenido en el polvo o que es aplicado mediante un procedimiento 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.

45 Para el procedimiento de prototipado rápido o bien de fabricación rápida (procedimiento RP o RM – por sus siglas en inglés) pueden emplearse sustratos en forma de polvo, en particular polímeros, preferiblemente elegidos de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliacetal, polipropileno, polietileno, poliestireno, policarbonato, poli-(N-metilmacrilimida) (PMMA), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), ionómero, poliamida o mezclas de los mismos.

50 En el documento US 6.110.411 se describen polvos de copolímeros en bloque especiales para la sinterización por láser que se componen de un segmento duro y un segmento blando, pudiendo contener el bloque duro un componente de poliamida, pero consistiendo el bloque blando en otro componente, a saber, unidades de éter y de éster. La estructura de los segmentos blandos se describe, en general, por las fórmulas (1) o (2):

(1) -O-G-O-C(O)-R-C(O)-

(2) -O-D-O-C(O)-R-C(O)-

5 en las que R representa el radical de un ácido dicarboxílico y G o bien D representa el radical de un glicol o bien de un diol/poliéterdiol de cadena larga, el cual permanece después de la abstracción de los grupos hidroxilo terminales. La idoneidad mencionada en el mismo documento de amidas-poliéter en bloque de la serie PEBAX® se refiere asimismo a elastómeros de poliamida, en los que los segmentos de poliéter y segmentos de poliamida alifáticos están enlazados entre sí mediante grupos éster.

10 Además, los polvos allí descritos deben presentar un coadyuvante de flujo y deben poseer una temperatura de transición vítrea menor que 50 °C. Sin embargo, copolímeros de bloques estables con estructura definida no pueden prepararse a base de poliamidas, con excepción de las poliéter-éster-amidas (PEBA) que caen bajo la solicitud citada y de las polieteraminas (PEA) que no caen bajo la solicitud citada. Habitualmente, en la masa fundida con contenido en poliamidas tienen lugar reacciones de transamidación hasta que se haya ajustado de nuevo una distribución estadística de los monómeros.

15 En el documento DE 44 33 118 se consideran combinaciones de polímeros. Sin embargo, una combinación es una mezcla preparada a partir de dos o más polímeros en la masa fundida bajo condiciones de temperatura y de cizalla definidas, que habitualmente es elaborada para formar granulados. Las distintas cadenas de polímeros se mezclan en este caso entre sí ("intermolecular") pero dentro de una cadena no tiene lugar ninguna combinación de los componentes de partida (definición, véase, por ejemplo, Sächting Kunststoffaschenbuch, 24ª edición, pág. 7 y siguientes).

20 En el documento EP 0 060 579 A1 se describe una polieteramina en unión con una poliamida 6 o 66. La viscosidad de la disolución de los copolímeros considerados oscila entre 2 y 3,5. Debido a la elevada absorción de agua, el material no es adecuado para los procesos de preparación sin herramientas arriba descritos y no se puede o sólo se puede moler con dificultad.

25 En el documento US 5.296.062, los polvos son tratados con puntos de fusión claramente diferentes. La aplicación principal es el pegado de un componente metálico de elevado punto de fusión con un componente metálico o de material sintético que funde a una temperatura menor. En este caso, las partículas pueden presentarse una junto a otra, o el componente de menor punto de fusión es aplicado en forma de un revestimiento sobre el otro componente. En este caso, no se trata de una mezcla homogénea dentro de una partícula de polvo.

30 En el documento US 6.143.852 se describe un copolímero a base de metacrilato de metilo con metacrilato de alquilo C2-C10, el cual se obtiene mediante polimerización en dispersión. Con ello, se obtienen partículas muy pequeñas y una granulometría muy estrecha. Sin embargo, debido a su mala capacidad de flujo, las partículas pequeñas son menos adecuadas para la sinterización por láser; una granulometría estrecha tal como se describe conduce a una elaboración complicada en un procedimiento que trabaja por capas en el que se funden selectivamente zonas, a saber, a través de una pequeña ventana de elaboración que en el caso extremo puede conducir a una no idoneidad.

35 En el documento WO 95/11006 se describe un polvo de polímero adecuado para la sinterización por láser, el cual, en la determinación del comportamiento en masa fundida mediante calorimetría por barrido diferencial a una velocidad de barrido de 10 a 20 °C/min, no muestra solapamiento alguno del pico de fusión y de recristalización, presenta un grado de cristalinidad, determinado asimismo mediante DSC, de 10 a 90 %, tiene una media numérica del peso molecular Mn de 30.000 a 500.000 y cuyo cociente Mw/Mn se encuentra en el intervalo de 1 a 5.

40 En el documento EP 0290761 A se describen copoliamidas de bloques de poliéter. Éstas se componen a base de poliamidas con grupos extremos carboxilo y poliéteres. Como poliéteres se mencionan poliéterdioles.

El documento EP 0577348 A da a conocer amidoaminas a base de polieteraminas y lactamas. Además, se puede añadir un ácido dicarboxílico.

45 En el documento US 2005/014842 se mencionan polieteramidias, las cuales se obtienen a partir de la reacción de ácidos dicarboxílicos con 6 a 14 átomos de carbono, polieterdiaminas y diaminas alifáticas lineales con 6 a 14 átomos de C.

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 previamente preparada mediante apertura del anillo y subsiguiente policondensación de la laurilactama. En este caso, se trata de una poliamida 12.

5 Lo desventajoso de las piezas componentes según el estado conocido de la técnica es una mala tenacidad al impacto. Ésta es similarmente mala a la de las piezas componentes de poliamida coladas por inyección. En particular, cuando se hayan de realizar aplicaciones que vayan más allá del prototipado tal como, por ejemplo, series de pequeña escala, se vuelve imprescindible, sin embargo, una buena tenacidad al impacto de las piezas componentes. En el caso de un empleo en el sector automovilístico, las piezas componentes deben presentar, también a bajas temperaturas, tenacidades al impacto todavía suficientes.

Lo desventajoso del estado conocido de la técnica es asimismo el que no es posible una transferencia de las modificaciones de las tenacidades al impacto encontradas para los granulados a materiales en forma de polvo. Materiales compuestos prototipados de manera correspondiente no son, por norma general, susceptibles de molienda o sólo lo son en rendimientos que no conducen a un empleo comercial.

15 Por lo tanto, misión de la presente invención era proporcionar un polvo de polímero que posibilite la creación de cuerpos moldeados tenaces al impacto con un procedimiento de elaboración reproducible de la mejor manera posible. En este caso, el procedimiento de elaboración es un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa de polvo respectiva por medio de energía electromagnética y en el que, después del enfriamiento, se unen para formar el cuerpo moldeado deseado.

20 Sorprendentemente, se encontró entonces, tal como se describe en las reivindicaciones, que mediante el uso de poliéteramida en bloque a base de ácidos oligoamidadicarboxílicos y poliéterdiaminas, por ejemplo mediante policondensación y subsiguiente molienda, se pueden preparar polvos polímeros a partir de los cuales se pueden producir cuerpos moldeados mediante un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa de polvo respectiva, los cuales presentan ventajas en relación con la tenacidad al impacto, también a bajas temperaturas, y con ello presentan propiedades de elaboración y propiedades mecánicas comparativamente buenas tal como de un polvo de polímero según el estado conocido de la técnica, por ejemplo según el documento DE 197 47 309.

Objeto de la presente invención es, por lo tanto, un polvo de polímero para la elaboración en un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, el cual se caracteriza porque el polvo presenta al menos una poliéteramida en bloque consistente en ácidos oligoamidadicarboxílicos y poliéteraminas, preferiblemente una poliéteramida en bloque preparada mediante policondensación de ácidos oligoamidadicarboxílicos y poliéterdiaminas.

En este caso, el polvo de poliéteramida en bloque de acuerdo con la invención presenta un punto de fusión entre 140 y 200 °C, una entalpía de fusión entre 15 y 100 J/g, así como una temperatura de recristalización entre 50 y 190 °C. Preferiblemente, la temperatura de recristalización se encuentra en un valor lo más bajo posible.

Los diversos parámetros se determinaron mediante DSC (calorimetría por barrido diferencial) según la norma DIN 53765 o bien según la norma AN-SAA 0663. Las mediciones se llevaron a cabo con un aparato Perkin Elmer DSC 7 con nitrógeno como gas de arrastre y una tasa de caldeo así como una tasa de refrigeración de 20 K/min.

La superficie según BET se encuentra en el polvo de poliéteramida en bloque de acuerdo con la invención en menos de 5 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente en menos de 3 m<sup>2</sup>/g, y de manera particularmente preferida en menos de 2 m<sup>2</sup>/g. El diámetro medio de los granos se encuentra preferiblemente entre 40 y 120 µm, de preferencia entre 45 y 100 µm y de manera particularmente preferida entre 50 y 70 µm. La granulometría puede ser en este caso estrecha, amplia o también bimodal. La banda de granos oscila entre 0 y 180 µm, de preferencia entre 0 y 120 µm y de manera particularmente preferida entre 0 y 100 µm. La densidad aparente oscila entre 300 g/l y 550 g/l (sin materiales de carga).

La superficie según BET se determina mediante adsorción gaseosa según el principio de Brunauer, Emmet y Teller; la norma a la que se recurre es la norma DIN ISO 9277.

La viscosidad en disolución en la poliamida se determina en este caso según la norma DIN EN ISO 307 en disolución en m-cresol al 0,5%.

50 La densidad aparente se determinó con un sistema de aparatos conforme a la norma DIN 53 466.

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

Además, son objeto de la presente invención cuerpos moldeados producidos mediante un procedimiento que trabaja por capas, el cual funde selectivamente zonas de la capa respectiva, los cuales se caracterizan porque presentan al menos una polietaramida en bloque a base de ácidos oligoamidadicarboxílicos y polieteramidas, preferiblemente una polietaramida en bloque a base de ácidos oligoamidadicarboxílicos y polieterdiaminas, y eventualmente otros aditivos, tales como, p. ej., estabilizadores, materiales de carga, pigmentos, agentes de igualación y coadyuvantes de flujo.

El polvo de polietaramida en bloque de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que a partir de él, mediante un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, los cuerpos moldeados producidos tienen una tenacidad al impacto incrementada con respecto a cuerpos moldeados a base de polvos de poliamida habituales. En este caso, el polvo de acuerdo con la invención tiene una seguridad en el proceso equiparable con respecto a polvos de poliamida habituales. La molienda es claramente más sencilla y los rendimientos son mayores que en el caso de la molienda de una PEBA no de acuerdo con la invención que presenta poliéster.

Los cuerpos moldeados producidos a partir del polvo de acuerdo con la invención presentan en este caso propiedades mecánicas similarmente buenas a las de los cuerpos moldeados producidos a partir de polvo de poliamida 12 habitual. Frente a estos últimos, presentan una resiliencia claramente mejorada según la norma ISO 179 1eA, en particular a bajas temperaturas. También el alargamiento de rotura está mejorado la mayoría de las veces. Por el contrario, el módulo de elasticidad puede encontrarse tanto en el intervalo del material estándar como también claramente por debajo. Éste se puede ajustar mediante la composición de la polietaramida en bloque. Por lo tanto, se puede realizar el ajuste predeterminado para piezas componentes muy flexibles, producidas a partir de polvo de polímero de acuerdo con la invención según un procedimiento de acuerdo con la invención, al igual que la producción de piezas componentes relativamente más duras y con mayor tenacidad al impacto, medidas en el polvo de polímero patrón PA12. En una forma de realización preferida, se emplean poliéter-amidas en bloque terminadas en amina y, de esta forma, se continúan obteniendo valores característicos mecánicos mejorados en las piezas componentes.

El polvo de polietaramida en bloque de acuerdo con la invención para la elaboración en un procedimiento que trabaja por capas en el que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, se distingue porque el polvo presenta al menos una polietaramida en bloque a base de ácidos oligoamidadicarboxílicos y poliéteramidas, preferiblemente una polietaramida en bloque a base de ácidos oligoamidadicarboxílicos y poliéterdiaminas. Las polietaramidas y su preparación son conocidas en principio a partir del documento DE-OS 030 06 961.

Para la preparación de la polietaramida en bloque se añaden a un reactor de policondensación, según el estado conocido de la técnica, polieterdiamina y los materiales de partida formadores de poliamida. En este caso, los componentes pueden añadirse simultáneamente o también separados en el tiempo. Los componentes son calentados bajo agitación bajo una atmósfera de nitrógeno y, a continuación, son mantenidos eventualmente bajo vacío y temperatura el tiempo necesario. Después de alcanzar la calidad deseada, el polímero es retirado del reactor y, en este caso, se granula en forma de cordón. Puede añadirse un secado del granulado, eventualmente bajo una atmósfera de nitrógeno.

Un polvo de polietaramida en bloque de acuerdo con la invención se obtiene mediante molienda, preferiblemente a bajas temperaturas, de manera particularmente preferida por debajo de 0 °C y de manera muy particularmente preferida por debajo de -25 °C, utilizándose una polietaramida en bloque a base de ácidos oligoamidadicarboxílicos y polieteramidas, preferiblemente polieterdiaminas como material de partida. Para la molienda se adecúan, entre otros, molinos de cruceta, molinos de chorro opuesto en lecho móvil o molinos de platos de rebotamiento. También puede añadirse un tratamiento posterior en un mezclador con una intensa cizalla, preferiblemente a temperaturas por encima del punto de transición vítrea del polímero, con el fin de redondear al grano y, con ello, mejorar la capacidad de flujo. También un fraccionamiento, por ejemplo mediante tamizado o cribado, puede mejorar las propiedades del polvo. Asimismo, puede añadirse un equipamiento con coadyuvantes de flujo según el estado conocido de la técnica. Sorprendentemente, con estas medidas se puede crear un polvo que puede ser bien elaborado, lo cual posibilita una elaboración segura y comercialmente aprovechable con un procedimiento de acuerdo con la invención.

Sorprendentemente, se comprobó que los inconvenientes, en particular la mala aptitud de molienda de granulado dotado de tenacidad al impacto, no se manifiestan en el caso de polvos con la polietaramida en bloque de acuerdo con la invención a base de ácidos oligoamidadicarboxílicos y poliéteramidas. La molienda a bajas temperaturas es posible sin más, encontrándose los rendimientos en el intervalo comercialmente aprovechable. En la elaboración en uno de los procedimientos de producción sin herramientas descritos se pueden producir en este caso piezas

componentes que presenten una resiliencia según la norma ISO 179 1eA a temperatura ambiente, al igual que también a -30 °C, mayor que 15 kJ/m<sup>2</sup> preferiblemente mayor que 25 kJ/m<sup>2</sup>.

5 El módulo de elasticidad puede oscilar en este caso entre 50 N/mm<sup>2</sup> y más de 2000 N/mm<sup>2</sup>. En función de la composición, en este caso se puede producir un material muy flexible, por ejemplo con un módulo de elasticidad en una varilla de tracción producida a partir del mismo con un procedimiento de acuerdo con la invención entre 50 y 600 N/mm<sup>2</sup> según la norma ISO 527, o un material con una mayor rigidez, por ejemplo con un módulo de elasticidad en una varilla de tracción producida con un procedimiento de acuerdo con la invención entre 600 y 2000 N/mm<sup>2</sup> según la norma ISO 527. La densidad de las piezas componentes producidas con un procedimiento de acuerdo con la invención asciende en este caso a más de 0,88 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente a más de 0,9 g/cm<sup>3</sup> y, de manera particularmente preferida, a más de 0,92 g/cm<sup>3</sup>.

15 Las polieteraminas utilizadas tienen grupos amino primarios y una cadena principal a base de unidades de poliéter. La cadena principal de poliéter puede consistir, por ejemplo, en óxido de propileno, óxido de etileno, poli(óxido de tetrametileno) o una mezcla a base de dos o de todos los antes mencionados. Las distintas unidades éter están preferiblemente ramificadas con alquilo. En el caso de las polieteraminas puede tratarse de mono-, di- o tri-aminas, siendo particularmente preferidas las diaminas. El peso molecular (media ponderal) oscila entre 200 y 5000 g/mol. Las polieterdiaminas forman el bloque blando en el copolímero.

Productos comercialmente adquiribles son las polieteraminas de la serie D de BASF AG, Alemania, por ejemplo polieteramina D400, pero también la serie Jeffamin de Huntsman Corp., Texas, por ejemplo Jeffamin D2000.

20 Los ácidos oligoamidadicarboxílicos utilizados oscilan en el peso molecular entre 1000 y 20000 g/mol. Los ácidos oligoamidadicarboxílicos forman el bloque duro en el copolímero. Para los ajustes blandos, la longitud del bloque duro se elige preferiblemente por debajo de 1500 g/mol, para los ajustes sólidos, la longitud del bloque duro asciende preferiblemente a más de 5000 g/mol; ambos datos se refieren al uso de un poliéter terminado en diamina lineal.

25 El ácido oligoamidadicarboxílico se obtiene, por ejemplo, a partir de laurilactama o de otra lactama con 8 o más átomos de C, o bien de los ácidos ω-aminocarboxílicos correspondientes y un ácido dicarboxílico, preferiblemente un ácido dicarboxílico alifático lineal, de manera particularmente preferida ácido dodecanodioico. Asimismo, ácidos oligoamidadicarboxílicos a base de diaminas alifáticas con ácido dicarboxílico alifático en exceso pueden condensarse con las polieteraminas mencionadas.

30 En el caso de la policondensación es ventajoso añadir un catalizador, por ejemplo ácido subfosforoso. También pueden añadirse estabilizadores, así como co-estabilizadores según el estado conocido de la técnica; a modo de ejemplo, se deben mencionar fenoles o fosfitos estéricamente impedidos. La viscosidad en disolución de las polieteramidas en bloque se ajusta a través del proceso y de la adición del catalizador, y puede oscilar entre 1,4 y 2,1, preferiblemente entre 1,5 y 1,9 y, de manera particularmente preferida, entre 1,6 y 1,8. En el caso de la policondensación se obtiene una polieteramida en bloque, en donde el componente poliamida forma el bloque duro y el componente polieteramina forma el bloque blando. En función de las proporciones añadidas de los dos componentes al reactor, se obtiene material con un exceso de grupos extremos amino o grupos extremos ácido, o también un material con el mismo número de ambos grupos extremos. Preferiblemente, la polieteramida en bloque presenta un exceso de grupos extremos amino. El número de grupos extremos amino a grupos extremos carboxilo no debería desviarse más de un 10 %.

40 En este caso, el polvo de polieteramida en bloque de acuerdo con la invención presenta un punto de fusión entre 140 y 200 °C, una entalpía de fusión entre 15 y 100 J/g, así como una temperatura de recristalización entre 50 y 190 °C. Preferiblemente, la temperatura de recristalización se encuentra en el valor más bajo posible.

45 La transición vítrea depende de la polieteramina respectiva y se encuentra, en el caso de utilizar una polieteramina lineal con un peso molecular de aprox. 2000 g/mol, por ejemplo en -60 °C, y en el caso de utilizar una polieteramina lineal con un peso molecular de aprox. 400 g/mol, por ejemplo en -12 °C. En función de la longitud del bloque duro de poliamida se encuentra a menudo una segunda transición vítrea que es menor que la de la correspondiente poliamida pura. Por ejemplo, en el caso de bloques duros menores que 2000 g/mol no se puede descubrir la mayoría de las veces una segunda transición vítrea, en el caso de bloques duros, consistentes en laurilactama y ácido dodecanodioico, mayores que 2500 g/mol, se puede comprobar una transición vítrea a aprox. 27 °C que, con la longitud creciente del bloque duro, se desplaza en dirección a la transición vítrea de la poliamida pura, en este caso la poliamida 12 a 38 °C.

55 Para el ajuste definido de material duro, a partir del cual se pueden producir piezas componentes que, también a temperaturas de -30 °C, muestran una resiliencia según la norma ISO 179 1eA mayor que 10 kJ/m<sup>2</sup> y que al mismo tiempo tienen un módulo de elasticidad según la norma ISO 527 mayor que 600 N/mm<sup>2</sup>, una realización ventajosa reside en la distribución de la porción de polieteramina en polieteraminas de diferentes pesos moleculares. Una

## ES 2 721 803 T3

distribución de la porción de polieteramina con un peso molecular de 400 g/mol a 2000 g/mol de 1:1, 2:1 o 1:2 se ha acreditado en este caso como realización preferida.

5 La superficie según BET según el principio de Brunauer, Emmet. Teller, norma DIN ISO 9277, es en el caso del polvo de polieteramida en bloque de acuerdo con la invención menor que  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ , preferiblemente menor que  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ , y de manera particularmente preferida menor que  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ . El diámetro medio de los granos oscila preferiblemente entre 40 y 120  $\mu\text{m}$ , de preferencia entre 45 y 100  $\mu\text{m}$ , y de manera particularmente preferida entre 50 y 70  $\mu\text{m}$ . La banda de granos oscila entre 0 y 180  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 0 y 120  $\mu\text{m}$ , y de manera particularmente preferida entre 0 y 100  $\mu\text{m}$ . La distribución de granos puede ser en este caso estrecha, amplia o también bimodal. La densidad aparente oscila entre 300 g/l y 500 g/l (sin materiales de carga).

10 La viscosidad en disolución, en disolución en m-cresol al 0,5% según la norma DIN EN ISO 307, asciende, en el caso de los polvos de polieteramida en bloque de acuerdo con la invención, preferiblemente a 1,4 hasta 2,1, de manera particularmente preferida a 1,5 hasta 1,9, y de manera muy particularmente preferida entre 1,6 y 1,8

15 Polvo de polieteramida en bloque de acuerdo con la invención puede presentar, además, coadyuvantes y/o materiales de carga 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 son ofrecidos, por ejemplo, bajo el nombre de producto Aerosil, con diferentes especificaciones, por parte de Degussa AG. Preferiblemente, el polvo de polímero de acuerdo con la invención presenta menos de 3% en peso, preferiblemente de 0,001 a 2% en peso, y de manera muy particularmente preferida, de 0,05 a 1% en peso de coadyuvantes de este tipo, referido a la suma de los polímeros presentes. Los materiales de carga pueden ser, p. 20 ej., partículas de vidrio, de metal o de material cerámico, tales como, p. ej., esferas de vidrio, esferas de acero o material menudo metálico o pigmentos extraños, tales como, p. ej., óxidos de metales de transición. Los pigmentos pueden ser, por ejemplo, partículas de dióxido de titanio basadas en rutilo (preferiblemente) o anatasa o partículas de negro de carbono.

25 Las partículas de material de carga presentan en este caso preferiblemente un tamaño de partícula medio menor o aproximadamente igual al de las partículas de las polieteramidas en bloque. Preferiblemente, el tamaño medio de partículas  $d_{50}$  de los materiales de carga no debería rebasar al tamaño medio de partículas  $d_{50}$  de las polieteramidas en bloque en más del 20 %, preferiblemente en no más del 15 % y de manera muy particularmente preferida en no más del 5 %. El tamaño de partículas está especialmente limitado por la altura constructiva o bien el grosor de capa admisibles en la instalación de prototipado rápido/fabricación rápida.

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

35 En el caso de rebasar por encima los límites máximos indicados para coadyuvantes y/o materiales de carga pueden producirse, en función del material de carga o coadyuvante empleado, empeoramientos claros de las propiedades mecánicas de cuerpos moldeados que fueron preparados mediante polvos de polímero de este tipo.

40 Asimismo, es posible mezclar polvos de polímero habituales con polvos de polímero de acuerdo con la invención. De esta manera se pueden preparar polvos de polímero en un amplio intervalo en relación con la flexibilidad y la tenacidad al impacto. El procedimiento para la preparación de mezclas de este tipo puede deducirse, p. ej., del documento DE 34 41 708.

45 Para mejorar el transcurso de fusión en la producción de los cuerpos moldeados puede añadirse al polvo de polieteramida en bloque un agente de igualación, tal como, por ejemplo, jabones metálicos, preferiblemente sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de los ácidos alcanomonocarboxílicos o ácidos dímeros en los que se fundan. Las partículas de jabones metálicos pueden incorporarse en las partículas de polímero, pero también pueden presentarse mezclas de partículas de jabones metálicos finamente divididas y partículas de polímeros.

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

5 Para mejorar la aptitud de elaboración o para la modificación ulterior del polvo de polímero pueden añadirse a éste pigmentos extraños inorgánicos, tales como, p. ej., óxidos de metales de transición, estabilizadores, tales como, p. ej., fenoles, en particular fenoles estéricamente impedidos, agentes de igualación y coadyuvantes de flujo, tales como, p. ej., ácidos silícicos pirógenos, así como partículas de materiales de carga. Preferiblemente, referido al peso total del polímero en el polvo de polímero, se añade tanta cantidad de estas sustancias a los polímeros como para que se mantengan las concentraciones para los materiales de carga y/o coadyuvantes indicadas para el polvo de polímero de acuerdo con la invención.

10 Objeto de la presente invención son también procedimientos para la producción de cuerpos moldeados mediante procedimientos que trabajan por capas, en los que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, los polvos polímeros de acuerdo con la invención, se caracterizan porque presentan al menos una polieteramida en bloque a base de un ácido oligoamidadicarboxílico y una polieteramina, preferiblemente una polieterdiamina.

15 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 irradiación electromagnética comprende el intervalo de 100 nm a 10 cm, de preferencia entre 400 nm y 10600 nm, y de manera particularmente preferida 10600 nm (láser de CO<sub>2</sub>) u 800 a 1060 nm (láser de diodos, láser Nd:YAG, o correspondientes lámparas y radiadores). La fuente de radiación puede ser, por ejemplo, un generador de microondas, un láser adecuado, un radiador de caldeo o una lámpara, pero también combinaciones de los mismos. Después del enfriamiento de todas las capas, puede retirarse el cuerpo moldeado de acuerdo con la invención. Puede ser ventajoso regular en temperatura el espacio constructivo de la máquina.

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

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

30 El polvo de acuerdo con la invención puede utilizarse también para la elaboración en un procedimiento de acuerdo con la invención en el que se utilizan polvos distintos de capa en capa o también dentro de una misma capa. Por ejemplo, de este modo puede resultar un cuerpo moldeado que presente zonas duras y blandas. 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 plana infrarroja para la fundición del polvo. La selectividad de la fundición se alcanza en el caso del primero mediante la aplicación de un inhibidor, en el caso del segundo procedimiento mediante una máscara. Otro procedimiento se describe en el documento DE 103 11 438. En éste, la energía requerida para la fundición se incorpora mediante un generador de microondas, y la selectividad se alcanza mediante la aplicación de un susceptor.

40 Otros procedimientos adecuados son aquellos que trabajan con un absorbedor que está contenido en el polvo o que es aplicado mediante un procedimiento 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.

45 Con el fin de obtener resultados óptimos, el polvo de polieteramina en bloque y el procedimiento utilizado han de estar adaptados entre sí. Así, para sistemas de aplicación de polvo que hacen uso de la fuerza de la gravedad, puede ser ventajoso aumentar la capacidad de flujo del polvo con medidas adecuadas según el estado conocido de la técnica. Un calentamiento previo de la cámara constructiva o también del polvo puede ser positivo para la aptitud para el tratamiento y la calidad de la pieza componente. Buenos resultados se consiguieron también tratando las primeras capas de una pieza componente con otra incorporación de energía, la mayoría de las veces superior, que las sucesivas. Las posibilidades de ajuste, por ejemplo con respecto al rendimiento, tiempo de acción, frecuencia de la irradiación electromagnética son múltiples y no se recogen aquí por completo; sin embargo, pueden ser determinadas fácilmente por el experto en la materia en ensayos previos.

50

Los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención que se preparan mediante un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas, se distinguen porque presentan al menos una polieteramida en bloque a base de una polieteramina, preferiblemente una polieterdiamina y un ácido oligoamidocarboxílico.

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

10 Los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención se distinguen por una muy buena tenacidad al impacto o bien resiliencia, ante todo a bajas temperaturas. Así, se pueden alcanzar sin problemas resiliencias según la norma DIN EN ISO 179 1eA de 15 kJ/m<sup>2</sup>, tanto a temperatura ambiente como también a -30 °C, pero también se pueden alcanzar sin más valores de más de 20 kJ/m<sup>2</sup> o también de más de 40 kJ/m<sup>2</sup>, en función de la composición de la polieteramida en bloque. Con la condición de que las piezas componentes no presenten demasiados rechupes ni presenten una densidad mayor que 0,9 g/mm<sup>3</sup>, puede observarse que las resiliencias a -30 °C son incluso superiores que a temperatura ambiente. Los alargamientos de rotura según la norma ISO 527 se encuentran, por norma general, por encima de 30 %, pero la mayoría de las veces se miden valores todavía claramente superiores.

25 La viscosidad en disolución en la pieza componente de acuerdo con la invención en disolución en m-cresol al 0,5% según la norma DIN EN ISO 307 puede encontrarse en el intervalo de una disminución del 20% hasta un aumento del 50% con respecto a la viscosidad en disolución en polvo de polieteramina en bloque utilizado. Preferiblemente, se encuentra en el intervalo de una disminución de 10 % hasta un aumento de 30 % con respecto a la viscosidad en disolución en el polvo de polieteramina en bloque utilizado. De manera particularmente preferida, tiene lugar un aumento de la viscosidad en disolución durante el proceso constructivo de acuerdo con la invención.

30 El módulo de elasticidad medido en la pieza moldeada de acuerdo con la invención puede encontrarse en este caso entre 50 N/mm<sup>2</sup> y más de 2000 N/mm<sup>2</sup>. En función de la composición del polvo de polieteramina en bloque utilizado, puede producirse con ello una pieza moldeada muy flexible, por ejemplo con un módulo de elasticidad en una varilla de tracción producida a partir de ella con un procedimiento de acuerdo con la invención, entre 50 y 600 N/mm<sup>2</sup> según la norma ISO 527, o una pieza moldeada con una mayor rigidez, por ejemplo con un módulo de elasticidad en una varilla de tracción producida a partir de ella con un procedimiento de acuerdo con la invención entre 600 y 2000 N/mm<sup>2</sup> según la norma ISO 527. La densidad de las piezas componentes producidas con un procedimiento de acuerdo con la invención asciende en este caso a más de 0,88 g/mm<sup>3</sup>, preferiblemente a más de 0,9 g/mm<sup>3</sup>, y de manera particularmente preferida a más de 0,92 g/mm<sup>3</sup>.

35 Sectores de aplicación para estos cuerpos moldeados se han de considerar tanto en el prototipado rápido como en la fabricación rápida. Con éste último se quieren dar a entender absolutamente series de pequeña escala, es decir, la producción de más de una pieza igual, en la que, sin embargo, no es rentable la producción por medio de una herramienta de colada por inyección. Ejemplos de ello son piezas para vehículos de turismo muy valiosos que sólo se fabrican en un número pequeño de unidades, o piezas de repuesto para el deporte a motor en las que junto a los pequeños números de piezas, también el instante de la disponibilidad juega un papel. Sectores en los que pasan a emplearse las piezas de acuerdo con la invención pueden ser la industria aeronáutica y aeroespacial, la técnica médica, la construcción de máquinas, la construcción de automóviles, la industria deportiva, la industria de artículos domésticos, la industria eléctrica y el estilo de vida.

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

## 50 Ejemplos

### Ejemplo Comparativo 1:

EOSINT PPA2200, material estándar para la sinterización por láser que puede ser adquirido, por ejemplo, de EOS GmbH en Krailling, Alemania.

**Ejemplo Comparativo 2:**

Para la preparación de una PEBA basada en PA12 con un bloque duro de 1062 dalton y cantidades equimolares de PTHF 1000 y PTHF 2000 se cargó una instalación de policondensación de doble caldera de 200 l - consistente en recipientes de preparación con agitador de anclaje y reactor de policondensación con agitador de hélices - con los siguientes materiales de partida:

5

1ª carga:  
34,418 kg de laurilactama  
8,507 kg de ácido dodecanodioico,  
así como

10

2ª carga:  
38,050 kg de PTHF 2000,  
19,925 kg de PTHF 1000  
43,0 g de una disolución acuosa al 50% de ácido hipofosforoso (corresponde a 0,05% en peso).

15

Los materiales de partida de la 1ª carga se fundieron en una atmósfera de nitrógeno a 180°C, se comprimieron en el reactor de policondensación y, bajo agitación, se calentaron hasta aprox. 280 °C en un autoclave cerrado durante 6 horas. Mientras tanto, en el recipiente de preparación se precalentó la 2ª carga hasta 180°C y se comprimó en el reactor de policondensación para formar una masa fundida de ácido oligoamidadicarboxílico. Después de aliviar la presión hasta la presión normal, esta mezcla se mantiene a 238°C durante aprox. 5 horas en la corriente de nitrógeno con agitación a esta temperatura. A continuación, en el espacio de 3 horas se aplicó un vacío de 200 mbar y se mantuvo hasta alcanzar el momento de giro deseado. Después, la masa fundida se dispuso bajo una presión de nitrógeno de 10 bares y se expulsó mediante una bomba de engranajes y se granuló en forma de cordón. El granulado se secó durante 24 horas bajo nitrógeno a 80 °C.

20

Producto de salida: 96 kg

El producto presentaba los siguientes valores característicos:

25

Punto de fusión del cristalito  $T_m$ : 150°C  
Viscosidad en disolución relativa  $\eta_{rel}$  2,12

Grupos extremos COOH: 43 mmol/kg

**Ejemplo Comparativo 3:**

30

Un producto estándar de Degussa AG, Marl, a saber, Vestamid E40 S3 se muele en frío. En este caso, se trata de una polieterestaramida en bloque con un bloque blando a base de politetrahidrofurano 1000 y una dureza Shore de 40 D.

**Ejemplo Comparativo 4:**

35

Un producto estándar de Degussa AG, Marl, a saber, Vestamid E55 S3 se muele en frío. En este caso, se trata de una polieterestaramida en bloque con un bloque blando a base de politetrahidrofurano 1000 y una dureza Shore de 55 D.

**Ejemplo 1:**

Para la preparación de una PEA basada en PA12 con un bloque duro de 2392 dalton y Jeffamin D2000 se cargó una instalación de policondensación de doble caldera de 200 l - consistente en recipientes de preparación con agitador de anclaje y reactor de policondensación con agitador de hélices - con los siguientes materiales de partida:

40

1ª carga:  
45,186 kg de laurilactama,  
4,814 kg de ácido dodecanodioico, así como

2ª carga:



1ª carga:  
55,248 kg de laurilactama  
4,752 kg de ácido dodecanodioico, así como

- 5 2ª carga:  
42,503 kg de Jeffamin D2000,  
101,0 g de una disolución acuosa al 50% de ácido hipofosforoso (corresponde a 0,05% en peso).

Producto de salida: 99 kg

El producto mostraba los siguientes valores característicos:

- 10 Punto de fusión del cristalito  $T_m$ : 168°C  
Viscosidad en disolución relativa  $\eta_{rel}$ : 1,75

Grupos extremos COOH: 19 mmol/kg                      grupos extremos NH<sub>2</sub>: 44 mmol/kg

#### Ejemplo 4:

Para la preparación de una PEBA basada en PA12 con un bloque duro de 1068 dalton y Jeffamin D2000, se repitió el Ejemplo 1 – en una instalación de doble caldera de 100 l - con las siguientes cantidades pesadas:

- 15 1ª carga:  
12,172 kg de laurilactama  
3,346 kg de ácido dodecanodioico, así como

- 20 2ª carga:  
28,430 kg de Jeffamin D2000,  
44,0 g de una disolución acuosa al 50% de ácido hipofosforoso (corresponde a 0,05% en peso).

Producto de salida: 41 kg

El producto mostraba los siguientes valores característicos:

- 25 Punto de fusión del cristalito  $T_m$ : 150°C  
Viscosidad en disolución relativa  $\eta_{rel}$ : 1,63

Grupos extremos COOH: 14 mmol/kg                      grupos extremos NH<sub>2</sub>: 37 mmol/kg

#### Ejemplo 5:

Para la preparación de una PEBA basada en PA12 con un bloque duro de 1068 dalton y Jeffamin D2000, se repitió el Ejemplo 4 – en una instalación de doble caldera de 200 l - con las siguientes cantidades pesadas:

- 30 1ª carga:  
27,453 kg de laurilactama  
7,547 kg de ácido dodecanodioico, así como

- 35 2ª carga:  
67,509 kg de Jeffamin D2000,  
100,0 g de una disolución acuosa al 50% de ácido hipofosforoso (corresponde a 0,05% en peso).

Producto de salida: 91 kg

El producto mostraba los siguientes valores característicos:

- Punto de fusión del cristalito  $T_m$ : 151°C  
Viscosidad en disolución relativa  $\eta_{rel}$ : 1,63

Grupos extremos COOH: 14 mmol/kg

grupos extremos NH<sub>2</sub>: 37 mmol/kg

**Ejemplo 6-8**

Para la preparación de una PEBA basada en PA12 con un bloque duro de 1068 dalton y Jeffamin D2000, se repitió el Ejemplo 5, con las siguientes cantidades pesadas:

- 5 1ª carga:  
28,797 kg de laurilactama  
7,547 kg de ácido dodecanodioico, así como
- 2ª carga:  
67,509 kg de Jeffamin D2000,
- 10 100,0 g de una disolución acuosa al 50% de ácido hipofosforoso (corresponde a 0,05% en peso).

Tabla 1

Ejemplo	Producto de salida kg	T <sub>m</sub> °C	η <sub>rel</sub>	COOH mmol/kg	NH <sub>2</sub> mmol/kg
6	95	152	1,73	54	9
7	92	153	1,60	11	42
8	97	153	1,60	13	47

**Ejemplo 9:**

- 15 Para la preparación de una PEBA basada en PA12 con un bloque duro de 7225 dalton y Jeffamin D400, se repitió el Ejemplo 2 – en una instalación de doble caldera de 100 l - con las siguientes cantidades pesadas:

1ª carga:  
43,566 kg de laurilactama  
1,434 kg de ácido dodecanodioico, así como

- 20 2ª carga:  
2,938 kg de Jeffamin D400,  
47,0 g de una disolución acuosa al 50% de ácido hipofosforoso (corresponde a 0,05% en peso).

Producto de salida: 44 kg

El producto mostraba los siguientes valores característicos:

- 25 Punto de fusión del cristalito T<sub>m</sub>: 174°C  
Viscosidad en disolución relativa η<sub>rel</sub>: 2,04

Grupos extremos COOH: 32 mmol/kg

grupos extremos NH<sub>2</sub>: 20 mmol/kg

**Ejemplo 10:**

Para la preparación de una PEBA basada en PA12 con un bloque duro de 13000 dalton y Jeffamin D2000, se repitió el Ejemplo 9 con las siguientes cantidades pesadas:

- 30 1ª carga:  
42,238 kg de laurilactama  
0,762 kg de ácido dodecanodioico, así como

2ª carga:  
6,814 kg de Jeffamin D2000,

50,0 g de una disolución acuosa al 50% de ácido hipofosforoso (corresponde a 0,05% en peso).

Producto de salida: 44 kg

El producto mostraba los siguientes valores característicos:

Punto de fusión del cristalito  $T_m$ : 176°C

5 Viscosidad en disolución relativa  $\eta_{rel}$ : 1,73

Grupos extremos COOH: 68 mmol/kg

grupos extremos NH<sub>2</sub>: 60 mmol/kg

**Molienda de los granulados:**

10 La molienda de los Ejemplos 2 a 4 no de acuerdo con la invención era claramente más difícil que la de los granulados de acuerdo con la invención. Así, la temperatura hubo de disminuirse a -70°C con el fin de obtener rendimientos que todavía se encontraban por debajo de 50 %. En el caso de los materiales de acuerdo con la invención, son suficientes -40°C con el fin de tener rendimientos superiores a 50%. En el caso del molino utilizado se trata de un molino de cruceta Hosokawa Alpine Contraplex 160 C.

15 Todos los polvos se tamizaron a 100 µm con el fin de garantizar que partículas demasiado toscas no pudieran perturbar al proceso constructivo. Todos los polvos se dotaron con 0,1 partes de Aerosil 200.

Tabla 2

	D10	D50	D90	Densidad aparente
	µm	µm	µm	g/l
Ejemplo Comparativo 1: EOSINT PPA 2200	39	55	79	430
Ejemplo Comparativo 2: PEBA 1	30	70	126	361
Ejemplo Comparativo 3: PEBA 2	57	126	208	
Ejemplo Comparativo 4: PEBA 3	29	71	125	322
Ejemplo 1	33	74	127	364
Ejemplo 2	29	68	122	434
Ejemplo 3	30	71	126	358
Ejemplo 4	33	76	131	309
Ejemplo 5	29	69	127	324
Ejemplo 6	32	72	124	362
Ejemplo 7	29	68	124	354
Ejemplo 8	26	64	121	344
Ejemplo 9	27	70	120	333
Ejemplo 10	31	65	128	349

**Elaboración:**

20 Todos los polvos se elaboraron en un aparato EOSINT P360 de la razón social EOS GmbH, Krailling. Se trata de una máquina de sinterización por láser. El espacio constructivo se precalentó hasta cerca del punto de fusión de la muestra respectiva. Los parámetros para el láser, tales como velocidad, potencia, se adaptaron al material en cada caso mediante probatura. Los materiales no de acuerdo con la invención eran claramente más difíciles de elaborar, en particular en lo que se refería a una aplicación exenta de estrías de la respectiva capa de polvo.

25 Tal como se puede observar por la tabla siguiente, las probetas de acuerdo con la invención muestran claras ventajas, particularmente en el caso de la resiliencia a -30 °C, con la condición de que la densidad de las piezas componentes pudiera ajustarse a un valor superior a 0,9 g/mm<sup>3</sup>. Si se compara el Ejemplo Comparativo 1 con los

## ES 2 721 803 T3

5 Ejemplos 9 y 10, entonces se observa ciertamente una duplicación de la resiliencia y también se mejoran los otros valores mecánicos; las piezas son, no obstante, más blandas que las piezas a base del material de referencia del Ejemplo 1. Si se observan los Ejemplos Comparativos 2-4 y los Ejemplos 1-8, entonces se comprueban claras mejoras, en particular de las resiliencias a -30°C. Las piezas componentes del Ejemplo Comparativo 2 son tan porosas que las piezas componentes no se pueden emplear de esta forma.

Tabla 3

	<b>Módulo de elasticidad</b>	<b>Resistencia a la tracción</b>	<b>Alargamiento de rotura</b>	<b>Resiliencia TA</b>	<b>Resiliencia-30</b>	<b>Densidad</b>
	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	%u	kJ/m <sup>2</sup>	kJ/m <sup>2</sup>	g/mm <sup>3</sup>
Ejemplo Comparativo 1: EOSINT PPA 2200	1700	48	15	4,7	3,1	0,95
Ejemplo Comparativo 2: PEBA 1	ninguna probeta			31,7	64,9	0,8
Ejemplo Comparativo 3: PEBA 2	101	12,5	277	42,8	14,6	0,92
Ejemplo Comparativo 4: PEBA 3	220	15,4	25	7,3	4,0	0,82
Ejemplo 1	138	13,8	64	29,3	23,1	0,9
Ejemplo 2	173	11,7	38	43,7	1,8	0,82
Ejemplo 3	165	13,8	38	21,2	6,5	0,85
Ejemplo 4	77	6,6	48	22,4	ninguna rotura	0,94
Ejemplo 5	74	6,1	36	25,7	ninguna rotura	0,92
Ejemplo 6	90	6,6	30	30,5	42,3	0,97
Ejemplo 7	91	7,6	52	ninguna rotura	ninguna rotura	0,82
Ejemplo 8	81	7	46	ninguna rotura	ninguna rotura	0,82
Ejemplo 9	1008	28,1	18	12,8	9,9	0,92
Ejemplo 10	1222	32	16	9,2	7,8	0,93

**REIVINDICACIONES**

1. Polvo de polímero para uso en un procedimiento que trabaja por capas, en el que selectivamente se funden zonas de la capa de polvo respectiva mediante la incorporación de energía electromagnética, caracterizado por que el polvo presenta al menos una polieteramida en bloque a base de ácidos oligoamidadicarboxílicos con un peso molecular medio (media ponderal) entre 1000 y 20000 g/mol y polieteraminas con un peso molecular medio (media ponderal) entre 200 y 5000 g/mol, en donde el polvo de polieteramida en bloque presenta una temperatura de fusión  $T_m$  de 140 a 200 °C.
2. Polvo de polímero según la reivindicación 1, caracterizado por que el polvo presenta al menos polieterdiaminas como polieteraminas.
3. Polvo de polímero según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el polvo presenta al menos polieteraminas, en donde las unidades éter están ramificadas con alquilo.
4. Polvo de polímero según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el polvo presenta al menos una polieteramida en bloque, la cual se prepara a partir de ácidos oligoamidadicarboxílicos con un peso molecular medio (media ponderal) por debajo de 1500 g/mol.
5. Polvo de polímero según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la selectividad se alcanza mediante la aplicación de susceptores o inhibidores o absorbedores o mediante máscaras.
6. Polvo de polímero según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la selectividad se alcanza mediante el enfoque de un rayo láser.
7. Polvo de polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la polieteramida en bloque se obtuvo mediante policondensación.
8. Polvo de polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el polvo de polieteramida en bloque se obtuvo mediante molienda.
9. Polvo de polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el polvo de polieteramida en bloque se obtuvo mediante clasificación subsiguiente.
10. Polvo de polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el número de los grupos extremos amino a grupos extremos carboxilo no se desvía más de 10 % entre sí.
11. Polvo de polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que presenta un exceso de grupos extremos amino.
12. Polvo de polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que presenta un catalizador.
13. Polvo de polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que presenta ácido fosfórico.
14. Polvo de polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que el polvo de polieteramida en bloque presenta una viscosidad en disolución entre 1,4 y 2,1 (la medición se da a conocer en la memoria).
15. Polvo de polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que el polvo de polieteramida en bloque presenta una viscosidad en disolución entre 1,5 y 1,9 (la medición se da a conocer en la memoria).
16. Polvo de polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que el polvo de polieteramida en bloque presenta una viscosidad en disolución entre 1,6 y 1,8 (la medición se da a conocer en la memoria).
17. Polvo de polímero según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo de polieteramida en bloque presenta un diámetro medio de los granos entre 40 y 120  $\mu\text{m}$  (la medición se da a conocer en la memoria).

## ES 2 721 803 T3

18. Polvo de polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que el polvo de polieteramida en bloque presenta una superficie según BET menor que  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  (la medición se da a conocer en la memoria).
- 5 19. Polvo de polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por que el polvo de polieteramida en bloque presenta una temperatura de recristalización entre  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  (la medición se da a conocer en la memoria).
20. Polvo de polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por que presenta coadyuvantes y/o materiales de carga.
- 10 21. Polvo de polímero según la reivindicación 19, caracterizado por que como coadyuvante presenta coadyuvantes de flujo.
22. Polvo de polímero según la reivindicación 19, caracterizado por que como material de carga presenta partículas de vidrio.
23. Polvo de polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado por que presenta pigmentos orgánicos y/o inorgánicos.
- 15 24. Polvo de polímero según la reivindicación 23, caracterizado por que presenta negro de carbono.
25. Polvo de polímero según la reivindicación 23, caracterizado por que presenta dióxido de titanio.