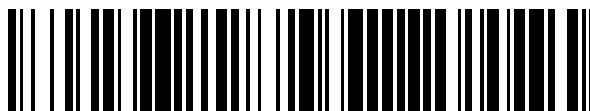


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 977**

51 Int. Cl.:

D01F 1/10	(2006.01) B29C 64/118	(2007.01)
D01F 8/04	(2006.01) B29C 48/05	(2009.01)
B33Y 70/00	(2015.01) D01F 8/16	(2006.01)
B29C 67/00	(2007.01)	
D01F 6/66	(2006.01)	
C04B 35/01	(2006.01)	
C04B 35/628	(2006.01)	
C04B 35/634	(2006.01)	
C04B 35/638	(2006.01)	
B29C 64/209	(2007.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.07.2016** **PCT/EP2016/066187**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2017** **WO17009190**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2016** **E 16736454 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019** **EP 3322843**

54 Título: **Filamentos en base a un material de núcleo recubierto**

30 Prioridad:

14.07.2015 EP 15176686

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

24.06.2020

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

VAN DER SCHAAF, PAUL;
INDERBITZIN, BRUNO;
HERMANT, MARIE-CLAIRE y
SCHOEMER, MARTINA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 768 977 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

Filamentos en base a un material de núcleo recubierto

La invención se refiere a un filamento que comprende un material de núcleo (CM) que comprende un polvo inorgánico (IP) y el material de núcleo (CM) está recubierto con una capa de material de cubierta (SM) que comprende un polímero termoplástico. Además, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dicho filamento, así como a objetos tridimensionales y a un procedimiento para su preparación.

Una de las tecnologías de impresión 3D o tecnología de fabricación de aditivos más usada es el modelado por deposición fundida (FDM), también conocido como procedimiento de fabricación de filamentos fusionados (FFF). Para la producción de objetos tridimensionales, genéricamente, los filamentos de materiales termoplásticos, proporcionados en un carrete, se depositan capa por capa a través de una boquilla calentada sobre una base. Por lo tanto, el material termoplástico se calienta a una temperatura más allá de su temperatura de fusión y/o de transición vítrea. El material termoplástico y el gradiente de temperatura se seleccionan para permitir esencialmente su solidificación inmediatamente al ponerse en contacto con la base o una capa anterior de material termoplástico extruido.

Para formar cada capa, se proporcionan motores de transmisión para mover la base y/o la boquilla de extrusión (cabezal de dispensación) con relación a la otra en un patrón predeterminado a lo largo de los ejes x, y y z. El modelado por deposición fundida (FDM) se describió por primera vez en el documento US 5,121,329. Los materiales típicos para la producción de objetos tridimensionales son materiales termoplásticos. La producción de objetos metálicos o cerámicos tridimensionales mediante la fabricación de filamentos fundidos solo es posible si el material metálico o cerámico tiene un punto de fusión bajo para que la boquilla pueda calentarlo y fundirlo. Si el material metálico o cerámico tiene un alto punto de fusión, es necesario proporcionar el material metálico o cerámico en una composición aglutinante a la boquilla de extrusión. La composición aglutinante genéricamente comprende un material termoplástico. Al depositar la mezcla de un material metálico o cerámico en un aglutinante sobre una base, el objeto tridimensional formado es un denominado "cuerpo verde" que comprende el material metálico o cerámico en un aglutinante. Para recibir el objeto metálico o cerámico deseado, el aglutinante debe retirarse y finalmente el objeto debe sinterizarse. Sin embargo, no se menciona el empleo de filamentos que comprenden un polvo inorgánico y un aglutinante recubierto con un material de cubierta (SM) que comprende un polímero termoplástico.

El documento CN 104 057090 A describe un procedimiento de modelado por deposición fundida para elaborar un objeto tridimensional con el uso de un filamento que comprende 59 % en volumen de polvo de Fe_4Ni en un sistema aglutinante que comprende 89 % en peso de poliformaldehído, 8 % en peso de polietileno de baja densidad y 3 % en peso de polipropileno. Después de la deposición, el cuerpo verde resultante se expone a un procedimiento de múltiples etapas que implican calor y un entorno de hidrolización para eliminar todos los componentes del aglutinante. El cuerpo marrón resultante se sinteriza en una etapa por separado.

Los documentos US 5,738,817 y US 5,900,207 describen un procedimiento de modelado por deposición fundida para elaborar un artículo tridimensional con el uso de una mezcla de una composición particulada dispersada en un aglutinante. La composición particulada comprende materiales cerámicos, metales elementales, aleaciones metálicas y/o aceros. El aglutinante consiste en un polímero, una cera, un elastómero, un adhesivo y un plastificante. El aglutinante se elimina del artículo mediante un ciclo de quemado durante el cual el artículo se calienta lentamente para provocar que algunos de los componentes del sistema aglutinante se fundan y salgan del artículo. Después de que estos componentes se eliminan del artículo, la temperatura aumenta y los otros componentes del aglutinante se descomponen térmicamente y se eliminan del artículo por difusión y evaporación. Esta etapa d) del procedimiento consume mucho tiempo. Además, la fusión del aglutinante antes de la evaporación conduce a la distorsión del artículo y, además, las altas temperaturas pueden provocar ampollas en la superficie o grietas internas y/o delaminación del artículo. No se divulga la aplicación de filamentos que comprenden un polvo inorgánico y un aglutinante recubierto con un material de cubierta (SM) que comprende un polímero termoplástico.

El documento US 2012/0033002 describe un procedimiento para la preparación de objetos termomagnéticos tridimensionales mediante la fabricación de filamentos fusionados con el uso de una mezcla de un polvo termomagnético y un sistema aglutinante. Este sistema aglutinante comprende polímeros como poliésteres, polisulfonas, poli(éter sulfonas) y copolímeros de estireno. Después de la impresión del objeto tridimensional, el aglutinante debe eliminarse. Para esta etapa d), son necesarias temperaturas muy altas. Las altas temperaturas que son necesarias para la etapa d) pueden, como se indicó anteriormente, conducir a la formación de ampollas en la superficie del objeto tridimensional, grietas internas y/o delaminación del artículo. No se mencionan los filamentos que comprenden un material de núcleo (CM) recubierto con una capa de material de cubierta (SM).

El documento US 2012/0231225 divulga los filamentos para su uso en un sistema de fabricación de aditivos basado en extrusión. Estos filamentos comprenden una porción de núcleo de un primer polímero termoplástico y una porción de cubierta de un segundo polímero termoplástico que es diferente en composición del primer material termoplástico. En algunas realizaciones de los filamentos divulgados en el documento US 2012/0231225, el material de la porción del núcleo y la porción de la cubierta exhiben diferentes temperaturas de cristalización. Se desea esta diferencia en las temperaturas de cristalización, ya que "reduce las distorsiones, las tensiones internas y la flacidez de los materiales

poliméricos semicristalinos cuando se depositan como caminos extruidos para formar capas de modelos 3D." Los materiales inorgánicos no están implicados en ninguno de los filamentos mencionados.

El documento WO 2015/077262 A1 divulga filamentos como entradas de impresora 3D que comprenden capas o secciones separadas. Estas capas pueden comprender diferentes materiales, tales como polímeros, fibra de carbono, fibra de vidrio, fibra de madera, fibra de nanocelulosa o nanotubos de carbono. Pero el documento WO 2015/077262 A1 no divulga la combinación de un polvo inorgánico y al menos un aglutinante como material de núcleo y al menos un polímero termoplástico como material de cubierta.

El objeto de la presente invención es proporcionar nuevos filamentos para una aplicación en un sistema de fabricación de aditivos basado en extrusión.

10 Este objeto se logra mediante un filamento que comprende un material de núcleo (CM) recubierto con una capa de material de cubierta (SM), en el que

el material de núcleo (CM) comprende los componentes a) a c)

a) 30 a 80 % en volumen, en base al volumen total del material de núcleo (CM) de al menos un polvo inorgánico (IP),

15 b) 20 a 70 % en volumen, en base al volumen total del material de núcleo (CM) del al menos un aglutinante b) que comprende el componente b1)

b1) al menos un polímero (P)

c) 0 a 20 % en volumen, en base al volumen total del material de núcleo (CM) del al menos un aditivo (A),

20 en el que al menos un polímero (P) es un homopolímero de polioximetileno (POM), un copolímero de polioximetileno (POM) o un terpolímero de polioximetileno (POM) y en el que al menos algunos de los grupos terminales OH del homopolímero de polioximetileno (POM) se cubren, y el material de cubierta (SM) comprende los componentes d) a f)

d) 75 a 100 % en volumen, en base al peso total del material de cubierta (SM) de al menos un polímero termoplástico (TP)

25 e) 0 a 20 % en volumen, en base al volumen total del material de cubierta (SM) de al menos un polvo inorgánico (IP),

f) 0 % a 25 % en volumen, en base al volumen total del material de cubierta (SM) de al menos un aditivo (A), en el que el espesor de la capa de material de cubierta (SM) es de 0,05 a 0,5 mm.

30 Una ventaja de los filamentos de la invención es su mayor estabilidad mecánica en comparación con los filamentos preparados a partir del mismo material de núcleo (CM) pero sin el material de cubierta (SM). En particular, los filamentos de la invención pueden enrollarse en un carrete, mientras que los filamentos sin material de cubierta (SM) suelen ser demasiado frágiles y, por lo tanto, no son adecuados para ser enrollados.

35 Dado que las propiedades mecánicas y, por lo tanto, la capacidad de procesamiento de los filamentos de la invención en una máquina convencional para un procedimiento de fabricación de filamentos fundidos (FFF) están determinados principalmente por el material de cubierta (SM), existe una mayor libertad de variación con respecto a la composición del material de núcleo (CM) en comparación con los filamentos sin material de cubierta (SM). Por ejemplo, la configuración del material de cubierta (SM)–material de núcleo (CM) de la invención permite el uso de cargas significativamente más altas de polvo inorgánico en el material de núcleo (CM) o aglutinantes y/o aditivos de viscosidad ultra baja en el material de núcleo (CM) lo que podría resultar en un núcleo más frágil. Sin una capa de material de cubierta (SM) de acuerdo con la invención, no era posible alimentar constantemente el material altamente frágil en las máquinas convencionales usadas en el procedimiento de fabricación de filamentos fundidos (FFF). Además, también es posible que los filamentos de la invención exhiban un material de núcleo (CM) pegajoso o extremadamente pegajoso, que sin la presencia del material de cubierta (SM) podrían bloquear el mecanismo de alimentación. En consecuencia, mediante el procedimiento de la invención, se pueden realizar filamentos para la aplicación en un procedimiento de fabricación de filamentos fundidos (FFF), que obtiene un material de núcleo (CM) de viscosidad ultrabaja o de pegajosidad extrema.

45 El material de núcleo (CM) muestra una buena fluidez a las temperaturas de procesamiento y a las velocidades de corte usadas en un procedimiento convencional de Modelado por deposición fundida (FDM). Además, no se produce la mezcla del polvo inorgánico (IP) y el aglutinante (B) del material de núcleo (CM) y en general, no se originan grietas de tensión durante el endurecimiento. Otra ventaja de la presente invención es que el aglutinante (B) puede retirarse fácilmente a temperaturas por debajo del punto de fusión del aglutinante (B), lo que da como resultado una pequeña o incluso ninguna deformación del objeto tridimensional.

En el filamento de la invención, el polioximetileno (POM) está presente en el aglutinante (B). El polioximetileno (POM) como componente del aglutinante (B) exhibe una alta tasa de cristalización y se endurece rápidamente. Además, se desconoce que el polioximetileno (POM) sea un polímero pegajoso ya que tiene un bajo coeficiente de fricción.

- 5 En consecuencia, es sorprendente que las capas del filamento que comprende un polvo inorgánico (IP) y un aglutinante (B), que comprende polioximetileno (POM), se adhieran entre sí, aunque el polioximetileno (POM) tiene un bajo coeficiente de fricción y eso como consecuencia de esta adherencia, el filamento puede usarse en un procedimiento de modelado por deposición fundida (FDM) con el uso de una técnica de aditivos a base de capas.

La invención se especifica con más detalle como sigue.

El filamento comprende un material de núcleo (CM) recubierto con una capa de material de cubierta (SM).

- 10 El filamento puede exhibir cualquier longitud y/o diámetro de acuerdo con lo que considere apropiado el experto en la técnica.

Preferentemente, el diámetro del filamento es de 1,5 a 3,5 mm, con mayor preferencia de 2,0 a 3,1 mm, con preferencia superlativa de 2,6 a 3,0 mm.

- 15 La capa de material de cubierta (CM) puede tener cualquier espesor de acuerdo con lo considere apropiado el experto en la técnica, dentro del intervalo de 0,05 a 0,5 mm.

Preferentemente, el espesor de la capa de material de cubierta (SM) es de 0,09 a 0,3 mm, con preferencia superlativa de 0,1 a 0,25 mm.

El material de núcleo (CM) puede tener el diámetro que el experto en la técnica considere apropiado.

- 20 Preferentemente, el diámetro del material de núcleo es de 1,5 a 3,0 mm, con mayor preferencia de 1,9 a 2,7 mm, con preferencia superlativa de 2,2 a 2,7 mm.

El material de núcleo (CM) comprende los componentes a) a c).

El material de núcleo (CM) comprende como componente a) de 30 al 80 % en volumen, preferentemente de 40 a 68 % en volumen, con mayor preferencia de 50 a 65 % en volumen, en base al volumen total del material de núcleo (CM), de al menos un polvo inorgánico (IP).

- 25 Los términos "componente (a)" y "polvo inorgánico (IP)" para los fines de la presente invención son sinónimos y se usan indistintamente a lo largo de la presente invención.

Como componente a), puede usarse cualquier polvo inorgánico (IP) conocido. Preferentemente, se usa un polvo inorgánico sintético (IP) como componente a). Con mayor preferencia, el polvo inorgánico (IP) es un polvo de al menos un material inorgánico seleccionado del grupo que consiste en un metal, una aleación metálica y un material cerámico, con preferencia superlativa el polvo al menos inorgánico es un metal o una aleación metálica, en particular preferentemente, el al menos polvo inorgánico es un metal.

- 30 Por lo tanto, otro sujeto de la presente invención es un filamento, en el que el polvo inorgánico (IP) es un polvo de al menos un material inorgánico seleccionado del grupo que consiste en un metal, una aleación metálica y un material cerámico, preferentemente el al menos polvo inorgánico es un metal o una aleación metálica, de manera particularmente preferible, el al menos el polvo inorgánico es un metal.

"Un polvo inorgánico (IP)" significa precisamente un polvo inorgánico (IP), así como una mezcla de dos o más polvos inorgánicos (IP). Lo mismo es cierto para el término "un material inorgánico". "Un material inorgánico" significa precisamente un material inorgánico, así como mezclas de dos o más materiales inorgánicos.

- 40 "Un metal" significa precisamente un metal así como mezclas de dos o más metales. Puede seleccionarse un metal dentro de la presente invención de cualquier metal de la tabla periódica de los elementos que sea estable en las condiciones de un procedimiento de fabricación de filamentos fundidos y que pueda formar objetos tridimensionales. Preferentemente, el metal se selecciona del grupo que consiste en aluminio, itrio, titanio, circonio, vanadio, niobio, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, hierro, polvo de hierro carbonilo (CIP), cobalto, níquel, cobre, plata, zinc y cadmio, con mayor preferencia, el metal se selecciona del grupo que consiste en titanio, niobio, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, hierro, polvo de hierro carbonilo (CIP), níquel y cobre. Con particular preferencia, el metal se selecciona del grupo que consiste en titanio, hierro y polvo de hierro carbonilo (CIP).

El polvo de hierro carbonilo (CIP) es un polvo de hierro altamente puro, preparado por la descomposición química del pentacarbonilo de hierro purificado.

- 50 "Una aleación metálica" significa precisamente una aleación metálica, así como mezclas de dos o más aleaciones metálicas. Dentro del contexto de la presente invención, el término "aleación metálica" significa una solución sólida o una solución sólida parcial, que exhibe propiedades metálicas y comprende un metal y otro elemento. "Un metal"

significa, precisamente como se indicó anteriormente, un metal y también las mezclas de dos o más metales. Lo mismo se aplica a "otro elemento". "Otro elemento" significa precisamente otro elemento y también las mezclas de dos o más elementos.

5 Las aleaciones metálicas en solución sólida exhiben una microestructura de fase sólida única, mientras que las aleaciones metálicas en solución sólida parcial exhiben dos o más fases sólidas. Estas dos o más fases sólidas pueden ser homogéneas distribuidas en la aleación metálica, pero también pueden ser heterogéneas distribuidas en la aleación metálica.

10 Las aleaciones metálicas pueden prepararse de acuerdo con cualquier procedimiento conocido por el experto en la técnica. Por ejemplo, el metal puede fundirse y el otro elemento puede agregarse al metal fundido. Sin embargo, también es posible agregar el metal y el otro elemento directamente al material de núcleo (CM) sin la preparación anterior de una aleación metálica. La aleación metálica se formará después durante el procedimiento de la preparación del objeto tridimensional.

Con respecto al metal, se aplican las realizaciones y preferencias para el metal mencionadas anteriormente.

15 El otro elemento puede seleccionarse de los metales descritos anteriormente. Sin embargo, el otro elemento difiere del metal comprendido en la aleación metálica.

20 El otro elemento puede seleccionarse de cualquier elemento de la tabla periódica, que forma una aleación metálica que es estable en las condiciones de un procedimiento de fabricación de filamentos fundidos o, que es estable o forma aleaciones estables con el metal en las condiciones de un procedimiento de filamento fundido. En una realización preferente de la presente invención, el otro elemento se selecciona del grupo que consiste en los metales mencionados anteriormente, boro, carbono, silicio, fósforo, azufre, selenio y telurio. Particularmente preferible, el al menos otro elemento se selecciona del grupo que consiste en los metales, boro, carbono, silicio, fósforo y azufre mencionados anteriormente.

Preferentemente, la aleación metálica de acuerdo con la presente invención comprende acero.

25 "Un material cerámico" significa precisamente un material cerámico, así como las mezclas de dos o más materiales cerámicos. En el contexto de la presente invención, el término "material cerámico" significa un compuesto no metálico de un metal o un primer metaloide, y un no metal o un segundo metaloide.

30 "Un metal" significa precisamente un metal y también las mezclas de dos o más metales. Lo mismo se refiere a "un no metal" y "un primer metaloide", así como a "un segundo metaloide". "Un no metal" significa precisamente un no metal y también las mezclas de dos o más no metales. "Un primer metaloide" significa precisamente un primer metaloide y también las mezclas de dos o más primeros metaloides. "Un segundo metaloide" significa precisamente un segundo metaloide y también las mezclas de dos o más segundos metaloides.

Los no metales se conocen en sí por la persona experta en la técnica. El material no metálico de acuerdo con la presente invención puede seleccionarse de cualquier material no metálico de la tabla periódica. Preferentemente, el al menos un no metal se selecciona del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre.

35 Los metaloides son bien conocidos en sí por el experto. El primer metaloide y el segundo metaloide pueden seleccionarse de cualquier metaloide de la tabla periódica. Preferentemente, el primer metaloide y/o el segundo metaloide se seleccionan del grupo que consiste en boro y silicio. Debe quedar claro que el primer metaloide y el segundo metaloide difieren entre sí. Por ejemplo, si el primer metaloide es boro, entonces el segundo metaloide se selecciona de cualquier otro metaloide de la tabla periódica de los elementos además del boro.

40 En una realización de la presente invención, el material cerámico se selecciona del grupo que consiste en óxidos, carburos, boruros, nitruros y siliciuros. En una realización preferente, el material cerámico se selecciona del grupo que consiste en MgO, CaO, SiO₂, Na₂O, Al₂O₃, ZrO₂, Y₂O₃, SiC, Si₃N₄, TiB y AlN. Particularmente preferente, el material cerámico se selecciona del grupo que consiste en Al₂O₃, ZrO₂ y Y₂O₃.]

45 Para la preparación del polvo inorgánico (IP), el material inorgánico debe ser pulverizado. Para pulverizar el material inorgánico, puede usarse cualquier procedimiento conocido por el experto en la técnica. Por ejemplo, el material inorgánico puede molerse. La molienda, por ejemplo, puede tener lugar en un molino clasificador, en un molino de martillos o en un molino de bola.

El polvo de hierro carbonilo (CIP) se prepara por la descomposición química del pentacarbonilo de hierro purificado.

50 Los tamaños de partícula de los polvos inorgánicos (IP) usados como componente a) son preferentemente de 0,1 a 80 µm, en particular preferentemente de 0,5 a 50 µm, con mayor preferencia de 0,1 a 30 µm, medidos por difracción láser.

Por lo tanto, otro sujeto de la presente invención es un filamento, en el que el tamaño de partícula del polvo inorgánico (IP) es de 0,1 a 80 µm.

El material de núcleo comprende (CM) comprende como componente b) del 20 al 70 % en volumen, preferentemente del 20 al 60 % en volumen, con mayor preferencia del 20 al 50 % en volumen, en base al volumen total del material de núcleo (CM), de al menos un aglutinante (B).

5 Los términos "componente b)" y "aglutinante (B)" para los fines de la presente invención son sinónimos y se usan indistintamente a lo largo de la presente invención.

El aglutinante (B) comprende un componente b1) que es al menos un polímero (P).

Preferentemente, el aglutinante (B) comprende del 50 al 96 % en peso, con mayor preferencia del 60 al 90 % en peso, con preferencia superlativa del 70 al 85 % en peso del al menos un polímero (P), en base al peso total del aglutinante (B), como componente b1).

10 El al menos un polímero (P) es un polioximetileno (POM).

Como componente b1), se usa al menos un polioximetileno (POM). "Al menos un polioximetileno (POM)" dentro de la presente invención significa precisamente un polioximetileno (POM) y además las mezclas de dos o más polioximetilenos (POM).

15 Para el propósito de la presente invención, el término "polioximetileno (POM)" abarca tanto el polioximetileno (POM) en sí mismo, es decir, homopolímeros de polioximetileno (POM), como también copolímeros de polioximetileno (POM) y terpolímeros de polioximetileno (POM).

Los homopolímeros de polioximetileno (POM), en general, se preparan mediante la polimerización de un monómero seleccionado de una fuente de formaldehído (b1a).

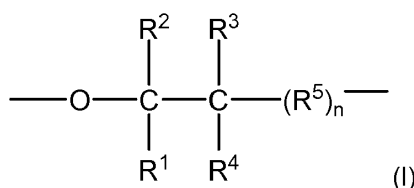
20 El término "fuente de formaldehído b1a) se refiere a las sustancias que pueden liberar formaldehído en las condiciones de reacción de la preparación del polioximetileno (POM).

Las fuentes de formaldehído b1a) se seleccionan ventajosamente del grupo de formales cíclicos o lineales, en particular a partir del grupo que consiste en formaldehído y 1,3,5-trioxano. Particularmente se prefiere el 1,3,5-trioxano.

25 Los copolímeros de polioximetileno (POM) son conocidos en sí y están comercialmente disponibles. En general se preparan mediante la polimerización del trioxano como monómero principal. Además, los comonómeros se usan concomitantemente. Los monómeros principales se seleccionan preferentemente entre trioxano y otros formales cíclicos o lineales u otras fuentes de formaldehído b1a).

30 La expresión "monómeros principales" pretende indicar que la proporción de estos monómeros en la cantidad total de monómeros, es decir, la suma de los monómeros y comonómeros principales, es mayor que la proporción de los comonómeros en la cantidad total de monómeros.

En general, el polioximetileno (POM) de acuerdo con la presente invención tiene al menos 50 % en moles de unidades repetidas $-\text{CH}_2\text{O}-$ en la cadena principal de polímeros. Los copolímeros de polioximetileno (POM) adecuados son en particular los que comprenden las unidades repetitivas $-\text{CH}_2\text{O}-$ y de 0,01 a 20 % en moles, en particular de 0,1 a 10 % en moles y preferentemente, muy en particular de 0,5 a 6 % en moles de unidades repetitivas de la fórmula (I),



35

en la que

R^1 a R^4 se seleccionan cada uno independientemente entre sí del grupo que consiste en H, alquilo C_1-C_4 y alquilo C_1-C_4 sustituido con halógeno;

R^5 se selecciona del grupo que consiste en un enlace químico, un grupo $(-\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b}-)$ y un grupo $(-\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b}\text{O}-)$,

en los que

R^{5a} y R^{5b} se seleccionan cada uno independientemente entre sí del grupo que consiste en H y alquilo C_1-C_4 no sustituido o al menos monosustituido, en el que los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en F, Cl, Br, OH y alquilo C_1-C_4 ;

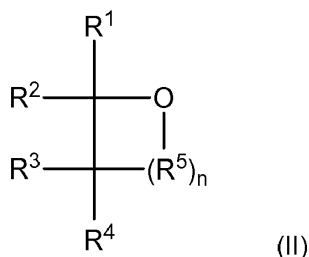
n es 0, 1, 2 o 3.

Si n es 0, entonces R^5 es un enlace químico entre el átomo de carbono adyacente y el átomo de oxígeno. Si R^5 es un grupo ($-CR^{5a}R^{5b}O-$), entonces el átomo de oxígeno (O) del grupo ($-CR^{5a}R^{5b}O-$) está unido a otro átomo de carbono (C) de la fórmula (I) y no al átomo de oxígeno (O) de la fórmula (I). En otras palabras, la fórmula (I) no comprende compuestos de peróxido. Lo mismo es válido para la fórmula (II).

- 5 Dentro del contexto de la presente invención, las definiciones tales como alquilo C_1-C_4 , como por ejemplo se definió anteriormente para los radicales R^1 a R^4 en la fórmula (I), significa que este sustituyente (radical) es un radical alquilo con un número de átomos de carbono de 1 a 4. El radical alquilo puede ser lineal o ramificado y también opcionalmente cíclico. Los radicales alquilo que tienen un componente cíclico y también un componente lineal también se incluyen en esta definición. Ejemplos de radicales alquilo son metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo.

En el contexto de la presente invención, las definiciones, tales como alquilos C_1-C_4 sustituidos con halógeno, como por ejemplo se definió anteriormente para los radicales R^1 a R^4 en la fórmula (I), significa que el alquilo C_1-C_4 está sustituido con al menos un halógeno. Los halógenos son F (flúor), Cl (cloro), Br (bromo) e I (yodo).

- 15 Las unidades repetitivas de fórmula (I) pueden introducirse ventajosamente en los copolímeros de polioximetileno (POM) mediante apertura de anillo de éteres cíclicos como primeros comonómeros (b1b). Se da preferencia a los primeros comonómeros (b1b) de la fórmula general (II),

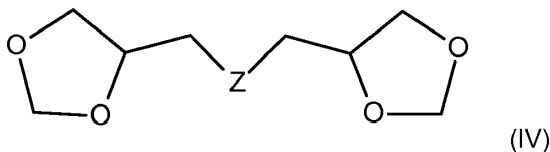
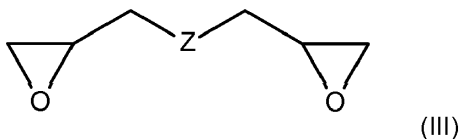


en la que

R^1 a R^5 y n tienen los significados definidos anteriormente para la fórmula general (I).

- 20 Como primeros comonómeros (b1b) puede mencionarse, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 1,3-butileno, 1,3-dioxano, 1,3-dioxolano y 1,3-dioxepano (= butanodiol formal, BUFO) como éteres cíclicos y también oligoformales o poliformales lineales como polidioxolano o polidioxepano. El 1,3-dioxolano y el 1,3-dioxepano son los primeros comonómeros particularmente preferentes (b1b), muy particularmente preferente es el 1,3-dioxepano como primer comonómero (b1b).
- 25 Los polímeros de polioximetileno (POM) que pueden obtenerse por reacción de una fuente de formaldehído junto con el primer comonómero (b1b) y un segundo comonómero (b1c) son igualmente adecuados. La adición del segundo comonómero (b1c) permite preparar, en particular, los terpolímeros de polioximetileno (POM).

El segundo comonómero (b1c) se selecciona preferentemente del grupo que consiste en un compuesto de fórmula (III) y un compuesto de fórmula (IV),



en las que

Z se selecciona del grupo que consiste en un enlace químico, un grupo ($-O-$) y un grupo ($-O-R^6-O-$),

en el que

R⁶ se selecciona del grupo que consiste en alquileo C₁–C₈ y cicloalquileo C₃–C₈ no sustituidos.

Dentro del contexto de la presente invención, definiciones tales como alquileo C₁–C₈ significa alcanodiilo C₁–C₈. El alquileo C₁–C₈ es un hidrocarburo que tiene dos valencias libres y un número de átomos de carbono de 1 a 8. El alquileo C₁–C₈ de acuerdo con la presente invención puede ser ramificado o no ramificado.

5 Dentro del contexto de la presente invención, las definiciones tales como cicloalquileo C₃–C₈ significa cicloalcanodiilo C₃–C₈. Un cicloalquileo C₃–C₈ es un hidrocarburo cíclico que tiene dos valencias libres y un número de átomos de carbono de 3 a 8. Los hidrocarburos que tienen dos valencias libres, un componente cíclico y también lineal, y un número de átomos de carbono de 3 a 8 también se incluyen en esta definición.

10 Ejemplos preferentes del segundo comonomero (b1c) son glicidiletlen, diglicidil éter y diéteres preparados a partir de compuestos de glicidilo y formaldehído, dioxano o trioxano en una relación molar de 2 : 1 e igualmente diéteres preparados a partir de 2 mol de un compuesto de glicidilo y 1 mol de un diol alifático que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo el diglicidiléter de etilenglicol, 1,4–butanodiol, 1,3–butanodiol, 1,3–ciclobutanodiol, 1,2–propanodiol y 1,4–ciclohexanodiol.

15 En una realización preferente, el componente b1) es un copolímero de polioximetileno (POM) que se prepara por polimerización de al menos 50 % en moles de una fuente de formaldehído, de 0,01 a 20 % en moles de al menos un primer comonomero (b1b) y de 0 a 20 % en moles de al menos un segundo comonomero (b1c).

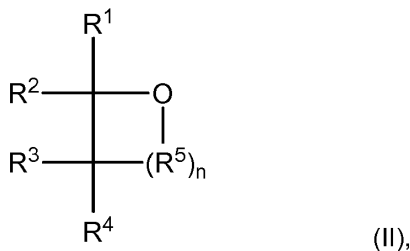
En una realización particularmente preferente, el componente (b1) es un copolímero de polioximetileno (POM) que se prepara por polimerización de 80 a 99,98 % en moles, preferentemente de 88 a 99 % en moles de una fuente de formaldehído, de 0,1 a 10 % en moles, preferentemente de 0,5 a 6 % en moles de al menos un primer comonomero (b1b) y de 0,1 a 10 % en moles, preferentemente de 0,5 a 6 % en moles de al menos un segundo comonomero (b1c).

20 En una realización preferente, el componente b1) es un copolímero de polioximetileno (POM) que se prepara por polimerización de al menos 50 % en moles de una fuente de formaldehído, de 0,01 a 20 % en moles de al menos un primer comonomero (b1b) de la fórmula general (II) y de 0 a 20 % en moles de al menos un segundo comonomero (b1c) seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de fórmula (III) y un compuesto de fórmula (IV).

25 Por lo tanto, otro sujeto de la presente invención es un filamento, en el que el componente b1) es un copolímero de polioximetileno (POM) que se prepara mediante la polimerización

- de al menos 50 % en moles de una fuente de formaldehído (b1a),

- de 0,01 a 20 % en moles de al menos un primer comonomero (b1b) de la fórmula general (II)



en la que

R¹ a R⁴ se seleccionan cada uno independientemente entre sí del grupo que consiste en H, alquilo C₁–C₄ y alquilo C₁–C₄ sustituido con halógeno;

R⁵ se selecciona del grupo que consiste en un enlace químico, un grupo (– CR^{5a}R^{5b}–) y un grupo (– CR^{5a}R^{5b}O–),

30 en los que

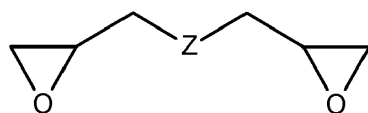
R^{5a} y R^{5b} se seleccionan cada uno independientemente entre sí del grupo que consiste en H y alquilo C₁–C₄ no sustituido o al menos monosustituido,

en el que los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en F, Cl, Br, OH y alquilo C₁–C₄;

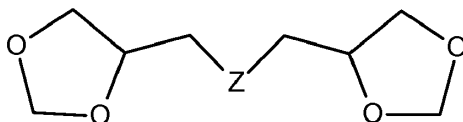
n es 0, 1, 2 o 3;

y

- de 0 a 20 % en moles de al menos un segundo comonomero (b1c) seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de fórmula (III) y un compuesto de fórmula (IV),



(III),



(IV),

Z se selecciona del grupo que consiste en un enlace químico, un grupo (—O—) y un grupo (—O—R⁶—O—), en el que

R⁶ se selecciona del grupo que consiste en alquileo C₁—C₈ y cicloalquileo C₃—C₈ no sustituidos.

En una realización preferente de la presente invención, al menos algunos de los grupos terminales OH del copolímero o terpolímero de polioximetileno (POM) están cubiertos. Los expertos en la técnica conocen los procedimientos para cubrir los grupos terminales OH. Por ejemplo, los grupos OH terminales pueden cubrirse mediante la eterificación o esterificación.

Los copolímeros de polioximetileno (POM) preferentes tienen puntos de fusión de al menos 150 °C y pesos moleculares promedio en peso M_w en el intervalo de 5.000 g/mol a 300.000 g/mol, preferentemente de 6.000 g/mol a 150.000 g/mol, en particular, preferentemente en el intervalo de 7.000 g/mol a 100.000 g/mol.

Se da preferencia particular a los copolímeros de polioximetileno (POM) que tienen una polidispersidad (M_w/M_n) de 2 a 15, preferentemente de 2,5 a 12, en particular, preferentemente de 3 a 9.

La medición del peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n) se lleva a cabo generalmente mediante cromatografía de filtración en gel (GPC). GPC también se conoce como cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Los expertos en la técnica conocen procedimientos para la preparación del polioximetileno (POM).

Además, el aglutinante (B) puede comprender un componente b2).

Preferentemente, el aglutinante (B) comprende del 2 al 35 % en peso, con mayor preferencia del 3 al 20 % en peso, con preferencia superlativa del 4 al 15 % en peso del componente b2).

Preferentemente, el componente b2) es al menos una poliolefina (PO). "Al menos una poliolefina (PO)" dentro de la presente invención significa precisamente una poliolefina (PO) y además las mezclas de dos o más poliolefinas (PO).

Las poliolefinas (PO) son conocidos en sí mismos y están comercialmente disponibles. Generalmente se preparan por polimerización de monómeros de alqueno C₂—C₈, preferentemente por polimerización de monómeros de C₂—C₄alqueno.

Dentro del contexto de la presente invención, alqueno C₂—C₈ significa hidrocarburos no sustituidos o al menos monosustituidos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y al menos un doble enlace carbono—carbono (doble enlace C—C). "Al menos un doble enlace carbono—carbono" significa precisamente un doble enlace carbono—carbono y también dos o más dobles enlaces carbono—carbono.

En otras palabras, alqueno C₂—C₈ significa que los hidrocarburos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono están insaturados. Los hidrocarburos pueden ser ramificados o no ramificados. Ejemplos para alquenos C₂—C₈ con un doble enlace C—C son eteno, propeno, 1—buteno, 2—buteno, 2-metilpropeno (= isobutileno), 1-penteno, 2-penteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno y 4-metil-1-penteno. Ejemplos para alquenos C₂—C₈ que tienen dos o más dobles enlaces C—C son aleno, 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-butadieno (= isopreno).

Si los alquenos C₂—C₈ tienen un doble enlace C—C, las poliolefinas (PO) preparadas a partir de esos monómeros son lineales. Si hay más de un doble enlace presente en los alquenos C₂—C₈, las poliolefinas (PO) preparadas a partir de esos monómeros pueden reticularse. Se prefieren las poliolefinas lineales (PO).

También es posible usar copolímeros de poliolefina (PO), que se preparan con el uso de diferentes monómeros de alquenos C₂—C₈ durante la preparación de las poliolefinas (PO).

Preferentemente, las poliolefinas (PO) se seleccionan del grupo que consiste en polimetilpenteno, poli-1-buteno, poliisobutileno, polietileno y polipropileno. Se da preferencia particular al polietileno y polipropileno y también a sus copolímeros como son conocidos por los expertos en la técnica y están disponibles comercialmente.

Las poliolefinas (PO) pueden prepararse mediante cualquier procedimiento de polimerización conocido por el experto, preferentemente mediante polimerización por radicales libres, por ejemplo mediante emulsión, perla, solución o polimerización en masa. Los iniciadores posibles son, dependiendo de los monómeros y del tipo de polimerización, iniciadores de radicales libres tales como compuestos de peróxido y compuestos azoicos con las cantidades de iniciadores generalmente en el intervalo de 0,001 a 0,5 % en peso, en base a los monómeros.

El aglutinante (B) puede comprender un polímero adicional (FP) como componente b3).

Los términos "componente b3)" y "polímero adicional (FP)" para los fines de la presente invención son sinónimos y se usan indistintamente a lo largo de la presente invención.

Preferentemente, el aglutinante (B) comprende del 2 al 40 % en peso, con mayor preferencia del 5 al 30 % en peso, con preferencia superlativa del 10 al 26 % en peso, en base al peso total del aglutinante (B), como componente b3).

El componente (b3) de acuerdo con la presente invención es al menos un polímero adicional (FP). "Al menos un polímero adicional (FP)" dentro de la presente invención significa precisamente un polímero adicional (FP) y además mezclas de dos o más polímeros adicionales (FP).

Como ya se indicó anteriormente, el al menos un polímero adicional (FP) difiere del componente (b1), el polioximetileno (POM) y el componente (b2), la poliolefina (PO).

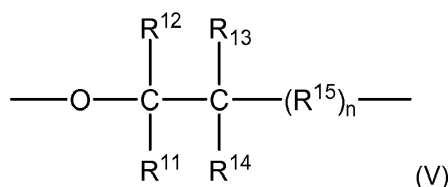
De acuerdo con la presente invención, el al menos otro polímero (FP) se selecciona preferentemente del grupo que consiste en un poliéter, un poliuretano, un poliepóxido, una poliamida, un polímero vinilaromático, un poli(viniléster), un poli(viniléter), un poli(alquil(met)acrilato) y sus copolímeros.

Por lo tanto, otro sujeto de la presente invención es un filamento, en el que el polímero adicional (FP) es al menos un polímero adicional (FP) seleccionado del grupo que consiste en un poliéter, un poliuretano, un poliepóxido, una poliamida, un polímero vinilaromático, un poli(viniléster), un poli(viniléter), un poli(alquil (met)acrilato) y sus copolímeros.

Preferentemente, el componente (b3), el al menos un polímero adicional (FP), se selecciona del grupo que consiste en un óxido de poli(óxido de alquileo C₂–C₆), un poliuretano alifático, un epóxido alifático no reticulado, una poliamida alifática, un polímero vinilaromático, un poli(éster de vinilo) de un ácido carboxílico C₁–C₈ alifático, un poli(viniléter) de un alquilvinil éter C₁–C₈, un poli(alquil(met)acrilato) de un alquilo C₁–₈ y sus copolímeros.

Los al menos polímeros adicionales (FP) preferentes se describen con más detalle más abajo.

Los poliéteres comprenden unidades repetitivas de fórmula (V).



en la que

R¹¹ a R¹⁴ se seleccionan cada uno independientemente entre sí del grupo que consiste en H, alquilo C₁–C₄ y alquilo C₁–C₄ sustituido con halógeno;

R¹⁵ se selecciona del grupo que consiste en un enlace químico, un grupo (–CR^{15a}R^{15b}–) y un grupo (–CR^{15a}R^{15b}O–),

en los que

R^{15a} y R^{15b} se seleccionan cada uno independientemente entre sí del grupo que consiste en H y alquilo C₁–C₄ no sustituido o al menos monosustituido,

en el que los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en F, Cl, Br, OH y alquilo C₁–C₄;

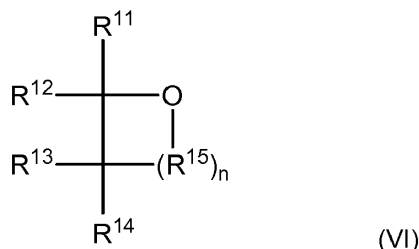
n es 0, 1, 2 o 3.

Si n es 0, entonces R¹⁵ es un enlace químico entre el átomo de carbono adyacente y el átomo de oxígeno. Si R¹⁵ es un grupo (–CR^{15a}R^{15b}O–), entonces el átomo de oxígeno (O) del grupo (–CR^{15a}R^{15b}O–) está unido a otro átomo de carbono (C) de la fórmula (V) y no al átomo de oxígeno (O) de la fórmula (V). En otras palabras, la fórmula (V) no comprende compuestos de peróxido. Lo mismo es válido para la fórmula (VI).

Los poliéteres típicos, así como su preparación, son conocidos por el experto.

Un poliéter preferente de acuerdo con la presente invención es, por ejemplo, un poli(alquilenglicol), también conocido como poli(óxido de alquileo).

Los polióxidos de alquileo y su preparación son conocidos por los expertos. Por lo general, se sintetizan mediante interacción con el agua y un alcohol bivalente o polivalente con éteres cíclicos, es decir, óxidos de alquileo, de fórmula general (VI). La reacción es catalizada por un catalizador ácido o básico. La reacción es una también llamada polimerización de apertura de anillo del éter cíclico de la fórmula general (VI).



en la que

R¹¹ a R¹⁵ tienen los mismos significados definidos anteriormente para la fórmula (V).

- 10 Un poli(óxido de alquileo) preferente de acuerdo con la presente invención se deriva de monómeros de fórmula general (VI) que tienen de 2 a 6 átomos de carbono en el anillo. En otras palabras, preferentemente, el poli(óxido de alquileo) es un poli(óxido de C₂–C₆). Se da preferencia particular a un poli(óxido de alquileo) derivado de los monómeros seleccionados del grupo que consiste en 1,3-dioxolano, 1,3-dioxepano y tetrahydrofurano (nombre IUPAC: oxolano). En otras palabras, de manera particularmente preferible, el poli(óxido de alquileo) se selecciona del grupo que consiste en poli-1,3-dioxolano, poli-1,3-dioxepano y politetrahydrofurano.

En una realización, el poli(óxido de alquileo) puede comprender grupos terminales OH. En otra realización, al menos algunos de los grupos terminales OH del poli(óxido de alquileo) pueden estar cubiertos. Los expertos en la técnica conocen los procedimientos para cubrir los grupos terminales OH. Por ejemplo, los grupos OH terminales pueden cubrirse mediante la eterificación o esterificación.

- 20 El peso molecular promedio en peso del poli(óxido de alquileo) está preferentemente en el intervalo de 1.000 a 150.000 g/mol, en particular, preferentemente de 15.00 a 120.000 g/mol y con mayor preferencia en el intervalo de 2.000 a 100.000 g/mol.

Un poliuretano es un polímero que tiene unidades de carbamato. Los poliuretanos, así como su preparación, son conocidos por el experto.

- 25 Dentro de la presente invención, se prefieren los poliuretanos alifáticos. Pueden, por ejemplo, prepararse mediante poliadición de compuestos poliisocianatos alifáticos y polihidroxílicos alifáticos. Entre los poliisocianatos, se prefieren los diisocianatos de fórmula general (VII)



en la que

R⁷ es un alquileo C₁–C₂₀ o C₄–C₂₀-cicloalquileo sustituido o no sustituido, en el que los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en F, Cl, Br y alquilo C₁–C₆.

- 30 Preferentemente R⁷ es un alquileo C₂–C₁₂ o cicloalquileo C₆–C₁₅ sustituido o no sustituido.

Dentro del contexto de la presente invención, definiciones tales como alquileo C₁–C₂₀ significa alcanodiilo C₁–C₂₀. El alquileo C₁–C₂₀ es un hidrocarburo que tiene dos valencias libres y un número de átomos de carbono de 1 a 20. El alquileo C₁–C₂₀ de acuerdo con la presente invención puede ser ramificado o no ramificado.

- 35 Dentro del contexto de la presente invención, las definiciones tales como cicloalquileo C₄–C₂₀ significa cicloalcanodiilo C₄–C₂₀. Un cicloalquileo C₄–C₂₀ es un hidrocarburo cíclico que tiene dos valencias libres y un número de átomos de carbono de 4 a 20. Los hidrocarburos que tienen dos valencias libres, un componente cíclico y también lineal, y un número de átomos de carbono de 4 a 20 también se incluyen en esta definición.

- Los diisocianatos preferentes se seleccionan del grupo que consiste en hexametilendiisocianato, 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato, 2,4,4-trimetil hexametilendiisocianato, 1,2-diisocianatometilciclohexano, 1,4-diisocianatometil ciclohexano e isoforondiisocianato nombre-IUPAC: 5-iso-cianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetil-ciclohexano).

Los diisocianatos también pueden usarse en forma oligomérica, por ejemplo dimérica o trimérica. En lugar de los poliisocianatos, también es posible usar poliisocianatos bloqueados convencionales que se obtienen de los isocianatos indicados, por ejemplo mediante una reacción de adición de fenol o caprolactama.

5 Los compuestos polihidroxiados adecuados para la preparación de poliuretanos alifáticos son, por ejemplo, poliésteres, poliéteres, poliesteramidas o poliacetales o sus mezclas.

Los extensores de cadena adecuados para la preparación de los poliuretanos son polioles de bajo peso molecular, en particular dioles y poliaminas, en particular diaminas o agua.

10 Los poliuretanos son preferentemente termoplásticos y, por lo tanto, preferentemente esencialmente no reticulados, es decir, pueden fundirse repetidamente sin signos significativos de descomposición. Sus viscosidades específicas reducidas son, por regla, de 0,5 a 3 dl/g, preferentemente de 1 a 2 dl/g medidos a 30 °C en dimetilformamida.

Un poliepóxido comprende al menos dos grupos epóxido. Los grupos epóxido también se conocen como grupos glicídilo u oxirano. "Al menos dos grupos epóxido" significan precisamente dos grupos epóxido y también tres o más grupos epóxido.

15 Los poliepóxidos y su preparación son conocidos por el experto en la técnica. Por ejemplo, los poliepóxidos se preparan mediante la reacción de epiclorhidrina (nombre-IUPAC: clorometiloxirano) y un diol, un poliol o un ácido dicarboxílico. Los poliepóxidos preparados de esta manera son poliéteres que tienen grupos terminales de epóxido.

Otra posibilidad para preparar poliepóxidos es la reacción del glicidil(met)acrilato (nombre-IUPAC: oxiran-2-ilmetil-2-metilprop-2-enoato) con poliolefinas o poliácridatos. Esto da como resultado poliolefinas o poliácridatos que tienen grupos terminales epoxídicos.

20 Preferentemente, se usan poliepóxidos alifáticos no reticulados. Los copolímeros de epiclorhidrina y 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A) son particularmente preferentes.

El componente b3) (el al menos un polímero adicional (FP)) también puede comprender una poliamida. Se prefieren las poliamidas alifáticas.

25 La viscosidad intrínseca de las poliamidas adecuadas es genéricamente de 150 a 350 ml/g, preferentemente de 180 a 275 ml/g. La viscosidad intrínseca se determina en la presente a partir de una solución al 0,5 % en peso de la poliamida en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C de acuerdo con la ISO 307.

Las poliamidas preferentes son las poliamidas semicristalinas o amorfas.

Ejemplos de poliamidas adecuadas como componente (b3) son las que derivan de lactamas que tienen de 7 a 13 miembros de anillo. Otras poliamidas adecuadas son las obtenidas por reacción de ácidos dicarboxílicos con diaminas.

30 Los ejemplos que pueden mencionarse de las poliamidas que se derivan de lactamas son las poliamidas que se derivan de policaprolactama, de policaprilolactama y/o de polilaurolactama.

Si se usan poliamidas que pueden obtenerse a partir de ácidos dicarboxílicos y diaminas, los ácidos dicarboxílicos que pueden usarse son los ácidos alcanocarboxílicos que tienen de 6 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos también son adecuados.

35 Ejemplos que pueden mencionarse en la presente, como ácidos dicarboxílicos son ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodicarboxílico, y también ácido tereftálico y/o ácido isoftálico.

40 Ejemplos de diaminas adecuadas son alcadiaminas, que tienen de 4 a 14 átomos de carbono, en particular alcanodiaminas que tienen de 6 a 8 átomos de carbono, y también diaminas aromáticas, por ejemplo m-xililendiamina, di(4-aminofenil)metano, di(4-aminociclohexil)metano, 2,2-di(4-aminofenil)propano, 2,2-di(4-aminociclohexil)-propano y 1,5-diamino-2-metilpentano.

Otras poliamidas adecuadas son las obtenibles mediante la copolimerización de dos o más de los monómeros mencionados anteriormente y mencionados más abajo, y mezclas de una pluralidad de poliamidas en cualquier relación de mezcla deseada.

45 Las poliamidas preferentes son polihexametilenadipamida, polihexametilensebacamida y policaprolactama, y también en particular, nailon-6/6,6, que tienen una proporción de 75 a 95 % en peso de unidades de caprolactama.

Se da preferencia particular a las mezclas de nailon-6 con otras poliamidas, en particular con nailon-6/6,6 (PA 6/66), se da preferencia particular a las mezclas de 80 a 50 % en peso de PA 6 y de 20 a 50 % en peso de PA 6/66, donde el PA 6/66 comprende del 75 al 95 % en peso de unidades de caprolactama, en base al peso total del PA 6/66 en la mezcla.

La siguiente lista no exclusiva comprende las poliamidas mencionadas anteriormente, y otras poliamidas adecuadas, y también los monómeros comprendidos.

Polímeros AB:

PA 4	Pirrolidona
PA 6	ϵ -Caprolactama
PA 7	Etanolactama
PA 8	Caprilolactama
PA 9	Ácido 9-aminopelargónico
PA 11	Ácido 11-aminoundecanoico
PA 12	Lauro lactama

5 Polímeros AA/BB:

PA 46	Tetrametilendiamina, ácido adípico
PA 66	Hexametilendiamina, ácido adípico
PA 69	Hexametilendiamina, ácido azelaico
PA 610	Hexametilendiamina, ácido sebácico
PA 612	Hexametilendiamina, ácido decanodicarboxílico
PA 613	Hexametilendiamina, ácido undecanodicarboxílico
PA 1212	1,12-dodecanodiamina, ácido decanodicarboxílico
PA 1313	1,13-diaminotridecano, ácido undecanodicarboxílico
PA 6T	Hexametilendiamina, ácido tereftálico
PA MXD6	m-xililendiamina, ácido adípico
PA 6I	Hexametilendiamina, ácido isoftálico
PA 6-3-T	Trimetilhexametilendiamina, ácido tereftálico
PA 6/6T	(ver PA 6 y PA 6T)
PA 6/66	(ver PA 6 y PA 66)
PA 6/12	(ver PA 6 y PA 12)
PA 66/6/610	(ver PA 66, PA 6 y PA 610)
PA 6I/6T	(ver PA 6I y PA 6T)
PA PACM 6	Diaminodieciclohexilmetano, ácido adípico
PA PACM 12	Diaminodieciclohexilmetano, lauro lactama
PA 6I/6T/PACM	como PA 6I/6T + diaminodieciclohexilmetano
PA 12/MACMI	Lauro lactama, dimetildiaminodieciclohexilmetano, ácido isoftálico
PA 12/MACMT	Lauro lactama, dimetildiaminodieciclohexilmetano, ácido tereftálico
PA PDA-T	Fenilendiamina, ácido tereftálico

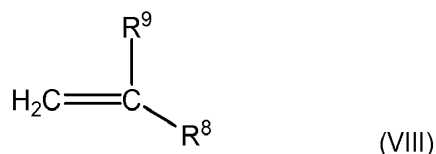
Las poliamidas preferentes son PA 6, PA 66 y PA PACM 6.

Los polímeros aromáticos de vinilo son poliolefinas que tienen estireno no sustituido o al menos monosustituido como unidad monomérica. Los sustituyentes adecuados son, por ejemplo, alquilos C₁-C₆, F, Cl, Br y OH. Los polímeros aromáticos de vinilo preferentes se seleccionan del grupo que consiste en poliestireno, poli- α -metilestireno y

copolímeros de estos con hasta 30 % en peso de comonómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres acrílicos, acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Los polímeros aromáticos de vinilo están disponibles comercialmente y son conocidos por el experto en la técnica. La preparación de estos polímeros además es conocida por el experto en la técnica.

- 5 Preferentemente, los polímeros aromáticos de vinilo se preparan mediante polimerización por radicales libres, por ejemplo, por emulsión, perla, solución o polimerización en masa. Los iniciadores posibles son, dependiendo de los monómeros y el tipo de polimerización, iniciadores de radicales libres tales como compuestos de peróxido y compuestos azoicos con las cantidades de iniciador genéricamente en el intervalo de 0,001 a 0,5 % en peso, en base a los monómeros.
- 10 Los poli(vinilésteres) y su preparación son conocidos por los expertos. Los poli(ésteres de vinilo) se preparan preferentemente por polimerización de ésteres de vinilo. En una realización preferente de la presente invención, los ésteres vinílicos son ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos alifáticos C_1-C_6 . Los monómeros preferentes son acetato de vinilo y propionato de vinilo. Estos monómeros forman polímeros de poli(acetato de vinilo) y poli(propionato de vinilo).
- 15 Los poli(vinilésteres) se preparan por polimerización de monómeros de viniléster. Los poli(vinilésteres) y su preparación son conocidos por los expertos. En una realización preferente, los vinilésteres son vinilésteres de alquilésteres C_1-C_8 alifáticos. Los monómeros preferentes son metilviniléster y etilviniléster, formando poli(metilviniléster) y poli(etilviniléster) durante la polimerización.
- 20 Preferentemente, los poli(vinilésteres) se preparan mediante polimerización por radicales libres, por ejemplo mediante emulsión, perla, solución, suspensión o polimerización en masa. Los iniciadores posibles son, dependiendo de los monómeros y el tipo de polimerización, iniciadores de radicales libres tales como compuestos de peróxido y compuestos azoicos con las cantidades de iniciador genéricamente en el intervalo de 0,001 a 0,5 % en peso, en base a los monómeros.
- 25 El poli(alquil(met)acrilato) dentro de la presente invención comprende poli(alquil acrilato), poli(alquil metacrilatos) y sus copolímeros. El poli(alquil(met)acrilato) comprende unidades derivadas de monómeros de fórmula (VIII),



en la que

R^8 se selecciona del grupo que consiste en H y alquilo C_1-C_8 y

R^9 es un radical de la fórmula (IX)



en la que

R^{10} es un alquilo C_1-C_{14} .

- 30 Preferentemente, R^8 se selecciona del grupo que consiste en H y alquilo C_1-C_4 , en particular preferentemente R^8 es H o metilo. Preferentemente, R^{10} es un alquilo C_1-C_8 , en particular preferentemente, R^{10} es metilo o etilo.
- Si R^8 en la fórmula (VIII) es H y R^9 es un radical de fórmula (IX) y R^{10} en la fórmula (IX) es metilo, entonces el monómero de fórmula (VIII) es acrilato de metilo.
- 35 Si R^8 en la fórmula (VIII) es H y R^9 es un radical de fórmula (IX) y R^{10} en la fórmula (IX) es etilo, el monómero de fórmula (VIII) es acrilato de etilo.
- Si R^8 en la fórmula (VIII) es metilo y R^9 es un radical de fórmula (IX), entonces los monómeros de fórmula (VI) son ésteres metacrílicos.

Los poli(alquil(met)acrilatos) comprenden como monómeros preferentemente del 40 al 100 % en peso de ésteres metacrílicos, en particular preferentemente del 70 al 100 % en peso de ésteres metacrílicos y con mayor preferencia del 80 al 100 % en peso de ésteres metacrílicos, cada uno en base a la cantidad total de poli(alquil(met)acrilatos).

- 5 En otra realización preferente, los poli(alquil(met)acrilatos) comprenden como monómeros del 20 al 100 % en peso de acrilato de metilo, acrilato de etilo o una mezcla de estos, preferentemente del 40 al 100 % en peso de acrilato de metilo, acrilato de etilo o una mezcla de estos y en particular preferentemente del 50 al 100 % en peso de acrilato de metilo, acrilato de etilo o sus mezclas, cada uno en base al peso total del poli(alquil(met)acrilato).

- 10 Tales polímeros de monómeros de la fórmula (VIII) con o sin monómeros adicionales pueden prepararse en una polimerización convencional, preferentemente un radical libre, por ejemplo, una emulsión, perla, solución o polimerización en masa (cf. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 3ra Ed., Vol. 1., págs. 330-342, Vol. 18, págs. 720-755, J. Wiley; H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen). Los posibles iniciadores que dependen de los monómeros y el tipo de polimerización son los iniciadores de radicales libres, tales como los compuestos peroxi o peroxo y los compuestos azoicos. La cantidad de iniciador está genéricamente dentro del intervalo de 0,001 a 0,5 % en peso, en base a los monómeros.

- 15 Iniciadores adecuados para una polimerización en emulsión son, por ejemplo, peroxodisulfatos y sistemas redox para una polimerización en masa no solo peróxidos, tales como peróxido de dibenzoilo o peróxido de dilauroilo, sino además compuestos azoicos, por ejemplo azobisisobutirodinitrilo, similarmente en el caso de la solución o polimerización de perlas. El peso molecular puede regularse con el uso de reguladores convencionales, en particular mercaptanos, por ejemplo, dodecilmercaptano.

- 20 Preferentemente, la polimerización se lleva a cabo a temperaturas elevadas, por ejemplo por encima de 50 °C. El peso molecular promedio en peso (M_w) está genéricamente dentro del intervalo de 2.000 a 5.000.000 g/mol, preferentemente de 20.000 a 3.000.000 g/mol (determinación por dispersión de la luz; cf. HoubenWeyl, Methoden der Org. Chemie, 4ta edición, Volumen 14/1, Georg Thieme-Verlag Stuttgart 1961).

- 25 El experto en la técnica conoce que los monómeros descritos anteriormente para la preparación de los componentes b1), b2) y b3) pueden sufrir cambios en su estructura durante la reacción de polimerización. En consecuencia, las unidades de construcción de los polímeros no son las mismas que los monómeros de los que derivan. Sin embargo, el experto en la técnica conoce qué monómeros corresponden a qué unidad de construcción de los polímeros.

- 30 En las condiciones de composición o procesamiento mediante la fabricación de filamentos fusionados, prácticamente no se produce transacetilización entre el componente b1), el polioximetileno (POM), y el componente b3), al menos un polímero adicional (FP), es decir, prácticamente no tiene lugar intercambio de unidades comonomeras.

En una realización de la invención, el aglutinante (B) en el material de núcleo (CM) comprende, además de b1), los componentes b2) y/o b3).

- 35 En una realización preferente, el aglutinante (B) comprende además de b1), del 2 al 35 % en peso del componente b2), en base al peso total del aglutinante (B), y/o del 2 al 40 % en peso del componente b3), en base al peso total del aglutinante (B).

En otra realización de la invención, el aglutinante (B) comprende, además de b1), los componentes b2) y/o b3), en el que

b2) es al menos una poliolefina (PO) y

- 40 b3) es al menos un polímero adicional (FP), en caso de que al menos un polímero (P) en el componente b) sea un polioximetileno (POM).

El material de núcleo (CM) comprende como componente c) del 0 al 20 % en volumen, preferentemente del 1,5 al 15 % en volumen, con mayor preferencia del 2 al 10 % en volumen, en base al volumen total del material de núcleo (CM) de al menos un aditivo (A).

- 45 Como componente c), puede usarse al menos un aditivo (A). "Al menos un aditivo (A)" de acuerdo con la presente invención significa precisamente un aditivo (A) y además mezclas de dos o más aditivos (A).

El aditivo (A) puede seleccionarse entre dispersantes conocidos. Ejemplos son el óxido de polietileno oligomérico que tiene un bajo peso molecular de 200 a 600 g/mol de ácido esteárico, estearamidas, ácidos hidroxiesteáricos, alcoholes grasos, alcohol graso, ésteres de ácidos grasos, sulfonatos y copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno y además, en particular preferentemente polisisobutileno.

- 50 Además, el aditivo (A) puede seleccionarse entre estabilizadores, como estabilizadores UV y/o antioxidantes.

El aditivo (A) puede seleccionarse de pigmentos, tales como tintes orgánicos y/o pigmentos inorgánicos.

El aditivo (A) puede seleccionarse de agentes adhesivos, como polímeros con una temperatura de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente, que es preferentemente por abajo de 25 °C y/o derivados de terpeno.

El aditivo (A) además puede seleccionarse de los adhesivos como se divulga en el documento WO 2013/117428 A1. Un ejemplo de un adhesivo comercialmente disponible es Acronal® A107.

- 5 En base al documento WO 2013/117428 A1 y aplicando las definiciones de los componentes de los adhesivos en el documento WO 2013/117428 A1, como adhesivos, preferentemente se aplican dispersiones que comprende al menos uno en polimerizado disperso soluble en agua con un peso molecular promedio ponderado de menos de 50.000 y una temperatura de transición vítrea mayor o igual a -40 °C a menor o igual a 0 °C, preferentemente mayor o igual a igual a -35 °C o igual a 0 °C, preferentemente de una mezcla de monómeros que comprende

- 10 (a) al menos 40 % en peso de al menos un acrilato de alquilo C1 a C20 (met)
 (b) 0 a 30 % en peso de al menos un aromato de vinilo
 (c) al menos 0,1 % en peso de al menos un monómero ácido
 (d) 0 a 50 % en peso de monómeros adicionales,

en el que las cantidades de los monómeros se basan en la suma de todos los monómeros.

- 15 Además, los adhesivos pueden aplicarse como se divulga en el documento US 4,767,813 y como se especifica en los siguientes 3 párrafos.

De acuerdo con el documento US 4,767,813, el agente adhesivo puede ser colofonia o un derivado de colofonia que tiene una temperatura de reblandecimiento de anillo y bola de aproximadamente 25 ° a 110 °C, preferentemente de aproximadamente 50 ° a 110 °C.

- 20 Los agentes adhesivos adecuados incluyen colofonia, ésteres de colofonia hidrogenados, glicerol de colofonia tales como los ésteres de colofonia de triglicerol, ésteres de alquilenos C₂₋₃ de colofonia tales como ésteres de trietilenglicol de colofonia y ésteres de tripropilenglicol de colofonia; sales de colofonia, sales de colofonia desproporcionadas, pentaeritritol y las resinas de politerpeno, que incluyen alfa y beta pineno. Las resinas adecuadas se venden con los nombres comerciales Staybelite Ester 3, Staybelite Ester 10, Pentalyn H y Hercolyn D.

- 25 La resina adhesiva puede ser una resina adhesiva sintética C₅ o C₉ que tiene un punto de reblandecimiento de anillo y bola de aproximadamente 10 ° a 100 °C, preferentemente de aproximadamente 50 ° a 100 °C. Las resinas adecuadas se venden bajo los nombres comerciales. *Piccovar*, *Hercotac*, *Picconal* y *Piccolyte*. Estos adhesivos se polimerizan a partir de monómeros C₉, preferentemente aromáticos y monómeros C₅, preferentemente alifáticos.

El material de cubierta (SM) comprende los componentes d) a f).

- 30 El componente d) comprende del 75 al 100 % en volumen, preferentemente del 85 al 100 % en volumen, con mayor preferencia del 95 al 100 % en volumen, en base al volumen total del material de cubierta (SM) de al menos un polímero termoplástico (TP).

Como polímero termoplástico (TP), el experto en la técnica puede seleccionar cualquier polímero termoplástico técnico apropiado.

- 35 El polímero termoplástico (TP) además puede ser idéntico a uno de los polímeros usados en el aglutinante (B) del material de núcleo (CM).

"Al menos un polímero termoplástico (TP)" dentro de la presente invención significa precisamente un polímero termoplástico (TP) y además mezclas de dos o más polímeros termoplásticos (TP).

- 40 Al menos un polímero termoplástico (TP) puede comprender homopolímeros termoplásticos, copolímeros termoplásticos, así como mezclas de polímeros termoplásticos.

Preferentemente, el polímero termoplástico (TP) se selecciona del grupo de polioximetileno (POM), poliolefinas (PE) tales como polipropileno, poliuretanos (PU), poliamidas (PA), poliéteres (PETH), policarbonatos (PC), y/o poliésteres (PES), tales como ácido poliláctico y sus mezclas.

- 45 Con mayor preferencia, el polímero termoplástico (TP) se selecciona del grupo de polioximetileno (POM), polipropileno y/o ácido poliláctico (PLA) y sus mezclas.

El componente e) consiste en 0 a 20 % en volumen, en base al volumen total del material de cubierta (SM), de al menos un polvo inorgánico (IP).

Al menos un polvo inorgánico (IP) en el componente e) es idéntico al polvo inorgánico (IP) como se define para el componente a) en el material de núcleo (CM).

Preferentemente, el componente e) consiste en 0 % en volumen, en base al volumen total del material de cubierta (SM) de al menos un polvo inorgánico (IP) y, por lo tanto, preferentemente no existe componente e) presente en el material de cubierta (CM).

- 5 Sin embargo, en la realización de la invención en la que el componente e) consiste preferentemente en 0 % en volumen, en base al volumen total del material de cubierta (SM) de al menos un polvo inorgánico (IP) puede haber trazas de polvo inorgánico (IP) presente en el material de cubierta (SM) de menos de 1 % en volumen, en base al volumen total del material de cubierta (SM).

El componente f) comprende del 0 al 25 % en volumen, preferentemente del 0 al 15 % en volumen, con mayor preferencia del 0 al 5 % en volumen, en base al peso total del material de cubierta (SM) de al menos un aditivo (A).

- 10 Al menos un aditivo (A) en el componente f) se selecciona de los mismos compuestos que el aditivo (A) en el componente c). Al menos un aditivo (A) del componente f) o la combinación de aditivos (A) en el componente f), pueden diferir individualmente de al menos un aditivo (A) del componente c) o combinación de aditivos (A) del componente c) o ser el mismo en una sola realización de la invención.

En una realización de la invención, el material de núcleo (CM) comprende los componentes a), b) y c)

- 15 a) 30 a 80 % en volumen, preferentemente 40 a 68 % en volumen, con mayor preferencia 50 a 65 % en volumen, en base al volumen total del material de núcleo (CM), de al menos un polvo inorgánico (IP),

b) 20 a 70 % en volumen, preferentemente 20 a 60 % en volumen, con mayor preferencia 20 a 50 % en volumen en base al volumen total del material de núcleo (CM) de al menos un aglutinante b) que comprende el componente b1)

- 20 b1) al menos un polímero (P)

c) 0 a 20 % en volumen, preferentemente 1,5 a 15 % en volumen, con mayor preferencia 2 a 10 % en volumen, en base al volumen total del material de núcleo (CM) de al menos un aditivo (A),

- 25 en el que al menos un polímero (P) es un homopolímero de polioximetileno (POM), un copolímero de polioximetileno (POM) o un terpolímero de polioximetileno (POM) y en el que al menos algunos de los grupos terminales OH del homopolímero de polioximetileno (POM) se cubren, y el material de cubierta (SM) comprende los componentes d) y f)

d) 75 a 100 % en volumen, en base al peso total del material de cubierta (SM) de al menos un polímero termoplástico (TP)

- 30 e) 0 a 20 % en volumen, en base al volumen total del material de cubierta (SM) de al menos un polvo inorgánico (IP),

f) 0 a 25 % en volumen, preferentemente 0 a 10 % en volumen, con mayor preferencia 0 a 5 % en volumen, con preferencia superlativa 0 a 3 % en volumen, en base al volumen total del material de cubierta (SM) de al menos un aditivo (A), en el que el espesor de la capa de material de cubierta (SM) es de 0,05 a 0,5 mm, preferentemente de 0,09 a 0,3 mm, con mayor preferencia de 0,1 a 0,25 mm.

- 35 En otra realización de la invención, el material de núcleo (CM) comprende los componentes a), b) y c)

a) 30 a 80 % en volumen, preferentemente 40 a 68 % en volumen, con mayor preferencia 50 a 65 % en volumen, en base al volumen total del material de núcleo (CM), de al menos un polvo inorgánico (IP),

- 40 b) 20 a 70 % en volumen, preferentemente 20 a 60 % en volumen, con mayor preferencia 20 a 50 % en volumen en base al volumen total del material de núcleo (CM) de al menos un aglutinante b) que comprende el componente b1)

b1) al menos un polímero (P)

c) 0 a 20 % en volumen, preferentemente 1,5 a 15 % en volumen, con mayor preferencia 2 a 10 % en volumen, en base al volumen total del material de núcleo (CM) de al menos un aditivo (A),

- 45 en el que al menos un polímero (P) es un homopolímero de polioximetileno (POM), un copolímero de polioximetileno (POM) o un terpolímero de polioximetileno (POM) y en el que al menos algunos de los grupos terminales OH del homopolímero de polioximetileno (POM) se cubren, y el material de cubierta (SM) comprende los componentes d) y f)

d) 75 a 100 % en volumen, en base al peso total del material de cubierta (SM) de al menos un polímero termoplástico (TP)

e) 0 a 20 % en volumen, en base al volumen total del material de cubierta (SM) de al menos un polvo inorgánico (IP),

5 f) 0 a 25 % en volumen, preferentemente 0 a 10 % en volumen, con mayor preferencia 0 a 5 % en volumen, con preferencia superlativa 0 a 3 % en volumen, en base al volumen total del material de cubierta (SM) de al menos un aditivo (A), en el que el espesor de la capa de material de cubierta es de 0,05 a 0,5 mm.

En otra realización de la invención, el material de núcleo (CM) comprende los componentes a) y b)

a) 30 a 80 % en volumen, preferentemente 40 a 68 % en volumen, con mayor preferencia 50 a 65 % en volumen, en base al volumen total del material de núcleo (CM), de al menos un polvo inorgánico (IP),

10 b) 20 a 70 % en volumen, 20 a 60 % en volumen, con mayor preferencia 20 a 50 % en volumen en base al volumen total del material de núcleo (CM) de al menos un aglutinante b) que comprende el componente b1)

b1) al menos un polímero (P)

c) 0 a 20 % en volumen, preferentemente 1,5 a 15 % en volumen, con mayor preferencia 2 a 10 % en volumen, en base al volumen total del material de núcleo (CM) de al menos un aditivo (A),

15 en el que al menos un polímero (P) es un homopolímero de polioximetileno (POM), un copolímero de polioximetileno (POM) o un terpolímero de polioximetileno (POM) y en el que al menos algunos de los grupos terminales OH del homopolímero de polioximetileno (POM) se cubren, y el material de cubierta (SM) comprende el componente d)

d) 100 % en volumen, en base al peso total del material de cubierta (SM) de al menos un polímero termoplástico (TP)

20 e) 0 % en volumen, en base al volumen total del material de cubierta (SM) de al menos un polvo inorgánico (IP),

f) 0 % en volumen, en base al volumen total del material de cubierta (SM) de al menos un aditivo (A), en el que el espesor de la capa de material de cubierta (SM) es de 0,05 a 0,5 mm, preferentemente de 0,09 a 0,3 mm, con mayor preferencia de 0,1 a 0,25 mm.

En una realización adicional, de la invención, el material de núcleo (CM) comprende los componentes a) y b)

25 a) 30 a 80 % en volumen, preferentemente 40 a 68 % en volumen, con mayor preferencia 50 a 65 % en volumen, en base al volumen total del material de núcleo (CM), de al menos un polvo inorgánico (IP),

b) 20 a 70 % en volumen, 20 a 60 % en volumen, con mayor preferencia 20 a 50 % en volumen en base al volumen total del material de núcleo (CM) de al menos un aglutinante b) que comprende el componente b1)

b1) al menos un polímero (P)

30 c) 0 a 20 % en volumen, preferentemente 1,5 a 15 % en volumen, con mayor preferencia 2 a 10 % en volumen, en base al volumen total del material de núcleo (CM) de al menos un aditivo (A),

35 en el que al menos un polímero (P) es un homopolímero de polioximetileno (POM), un copolímero de polioximetileno (POM) o un terpolímero de polioximetileno (POM) y en el que al menos algunos de los grupos terminales OH del homopolímero de polioximetileno (POM) se cubren, y el material de cubierta (SM) comprende el componente d)

d) 100 % en volumen, en base al peso total del material de cubierta (SM) de al menos un polímero termoplástico (TP)

e) 0 % en volumen, en base al volumen total del material de cubierta (SM) de al menos un polvo inorgánico (IP),

40 f) 0 % en volumen, en base al volumen total del material de cubierta (SM) de al menos un aditivo (A), en el que el espesor de la capa de material de cubierta es de 0,05 a 0,5 mm.

Un sujeto adicional de la invención es un procedimiento para la preparación del filamento, en el que un material de núcleo (CM) se recubre con una capa de un material de cubierta (SM) por coextrusión del material de núcleo (CM) con el material de cubierta (SM).

La técnica de coextrusión como tal es conocida por el experto en la técnica.

45 En base a los materiales aplicados para el núcleo y el material de cubierta, el experto en la técnica puede elegir las temperaturas de coextrusión y los parámetros de procedimiento apropiados.

Otro sujeto de la invención es un procedimiento para la preparación de un cuerpo verde tridimensional mediante un procedimiento de fabricación de filamentos fusionados, que comprende al menos las etapas a), b), c),

a) proporcionar el filamento en un carrete a una boquilla,

b) calentar el filamento a una temperatura (T_M),

5 c) depositar el filamento calentado obtenido en la etapa b) en una cámara de construcción con el uso de una técnica de aditivos basada en capas para formar el cuerpo verde tridimensional.

El procedimiento de fabricación de filamentos fusionados para la producción de objetos tridimensionales es bien conocido en el estado de la técnica y se explica detalladamente en los documentos citados anteriormente. El procedimiento de fabricación de filamentos fundidos además se denomina procedimiento de impresión 3D.

10 De acuerdo con la etapa a), el filamento de acuerdo con la presente invención, se proporciona en un carrete a una boquilla. Si el objeto tridimensional a preparar comprende una aleación metálica, el filamento puede comprender un polvo de la aleación metálica ya preparada o una mezcla de polvos de los constituyentes de aleación metálica individual, es decir el metal y el otro elemento como se describió anteriormente. La aleación metálica se formará después durante la preparación del objeto tridimensional.

15 De acuerdo con la etapa b), el filamento se calienta a una temperatura (T_M). La temperatura (T_M) está por encima del punto de fusión del aglutinante (B). Los procedimientos para la determinación del punto de fusión del aglutinante (B) se conocen por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el punto de fusión del aglutinante (B) puede estimarse mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

20 En una realización preferente de acuerdo con la presente invención, en la etapa b) del procedimiento, el filamento se calienta a una temperatura (T_M) que es al menos 1 °C, preferentemente al menos 5 °C y en particular preferentemente al menos 10 °C por encima del punto de fusión del aglutinante (B).

En otra realización preferente, el filamento se calienta a una temperatura (T_M) en el intervalo de 140 a 240 °C, preferentemente de 160 a 220 °C.

25 Por lo tanto, otro sujeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de un cuerpo verde tridimensional, en el que la temperatura (T_M) en la etapa b) es de 140 a 240 °C.

De acuerdo con la etapa c), el filamento se deposita en una cámara de construcción con el uso de la técnica de aditivos basada en capas. La temperatura de la cámara de construcción está genéricamente en el intervalo de 30 a 100 °C, preferentemente de 40 a 90 °C y en particular preferentemente de 50 a 80 °C.

30 En otras palabras, en la etapa a) a c) del procedimiento de la invención, el filamento genéricamente está presente inicialmente en un estado sólido y luego se funde e imprime para formar un objeto tridimensional que comprende el filamento. El objeto tridimensional así preparado además se llama "cuerpo verde tridimensional".

En otro sujeto de la presente invención, la etapa del procedimiento c) se sigue por una etapa del procedimiento d) en la que al menos una parte del aglutinante (B) y/o al menos una parte del material de cubierta (SM) se elimina del cuerpo verde tridimensional para formar un cuerpo marrón tridimensional.

35 Por lo tanto, una realización de la presente invención es un procedimiento para la producción de un cuerpo marrón tridimensional, en el que la etapa c) es seguida por una etapa d), en el que al menos una parte de los componentes sensibles al ácido del aglutinante (B) y/o al menos una parte de los componentes sensibles al ácido del material de cubierta (CM) se eliminan del cuerpo verde tridimensional para formar un cuerpo marrón tridimensional.

40 Después de la eliminación al menos parcial del aglutinante (B) y/o al menos una parte del material de cubierta (SM), el objeto tridimensional resultante se denomina "cuerpo marrón tridimensional". El cuerpo marrón tridimensional comprende el polvo inorgánico (IP), la fracción del aglutinante (B) y la fracción del material de cubierta (SM) que no se eliminaron durante la etapa d). El experto en la técnica conoce que un cuerpo marrón tridimensional que comprende un material cerámico como polvo inorgánico (IP) además se denomina cuerpo blanco tridimensional. Sin embargo, para el propósito de la presente invención, los términos "cuerpo marrón tridimensional" y "cuerpo blanco tridimensional" son sinónimos y se usan indistintamente.

45 Para eliminar al menos parte del aglutinante (B) en la etapa d) del procedimiento y/o al menos una parte del material de cubierta (SM), el cuerpo verde tridimensional obtenido mediante el procedimiento de fabricación de filamentos fundidos se trata preferentemente con un ácido gaseoso que comprende atmósfera. Los procedimientos apropiados se describen, por ejemplo, en los documentos US 2009/0288739 y US 5,145,900. Esta etapa del procedimiento d) se lleva a cabo, de acuerdo con la invención, preferentemente a temperaturas por abajo de la temperatura de fusión del aglutinante (B). La etapa d) del procedimiento se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de al menos 1 °C por debajo del punto de fusión del aglutinante (B), preferentemente al menos 5 °C por debajo del punto de fusión del aglutinante (B) y en particular preferentemente al menos 10 °C por debajo del punto de fusión del aglutinante (B).

50

Por lo tanto, otra realización de la presente invención es un procedimiento para la producción de un cuerpo marrón tridimensional, en el que en la etapa d) al menos una parte del aglutinante (B) y/o al menos una parte del material de cubierta (SM) se elimina a una temperatura por debajo al punto de fusión del aglutinante (B) y/o el material de cubierta (SM).

- 5 En general, la etapa d) del procedimiento se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 180 °C y en particular preferentemente de 100 a 150 °C. preferentemente, la etapa d) del procedimiento se lleva a cabo durante un período de 0,1 a 24 h, en particular preferentemente de 0,5 a 12 h.

El tiempo de tratamiento requerido depende de la temperatura de tratamiento y la concentración del ácido en la atmósfera de tratamiento y además del tamaño del objeto tridimensional.

- 10 Por lo tanto, otra realización de la presente invención es un procedimiento para la producción de un cuerpo marrón tridimensional, en el que en la etapa d) al menos una parte del aglutinante y/o al menos una parte del material de cubierta (SM) se eliminan mediante tratamiento ácido.

Los ácidos adecuados para la etapa d) del procedimiento de la presente invención son, por ejemplo, ácidos inorgánicos que son gaseosos a temperatura ambiente o pueden vaporizarse a la temperatura de tratamiento o por debajo.

- 15 Ejemplos son los haluros de hidrógeno y el ácido nítrico. Los haluros de hidrógeno son fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno y yoduro de hidrógeno. Los ácidos orgánicos adecuados son aquellos que tienen un punto de ebullición a una presión atmosférica inferior a 130 °C, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético o ácido trifluoroacético y sus mezclas. Los ácidos con puntos de ebullición superiores a 130 °C, por ejemplo, ácido metanosulfónico, además pueden utilizarse en la etapa d) del procedimiento cuando se dosifican como una mezcla con un ácido y/o agua de bajo punto de ebullición. Los ácidos preferentes para la etapa d) del procedimiento son ácido nítrico, una solución al 10 % en peso de ácido oxálico en agua o una mezcla del 50 % en volumen de ácido metanosulfónico en agua.

Además, BF_3 y sus aductos con éteres inorgánicos pueden usarse como ácidos.

- 25 Si se usa un gas portador, el gas portador genéricamente se pasa a través del ácido y se carga con el ácido de antemano. El gas portador, que se ha cargado de esta manera con el ácido, se lleva después a la temperatura a la que se lleva a cabo la etapa d) del procedimiento. Esta temperatura es ventajosamente mayor que la temperatura de carga para evitar la condensación de los ácidos. Preferentemente, la temperatura a la que se lleva a cabo la etapa d) del procedimiento es al menos 1 °C, en particular preferentemente al menos 5 °C y con preferencia superlativa al menos 10 °C mayor que la temperatura de carga.

- 30 Se da preferencia a mezclar el ácido en el gas portador por medio de un dispositivo de medición y calentar la mezcla de gases a una temperatura tal que el ácido ya no pueda condensarse. Preferentemente, la temperatura es al menos 1 °C, en particular preferentemente al menos 5 °C y con preferencia superlativa al menos 10 °C mayor que la temperatura de sublimación y/o vaporización del ácido y/o el gas portador.

- 35 El gas portador en general es cualquier gas que sea inerte en las condiciones de reacción de la etapa d). Un gas portador preferente de acuerdo con la presente invención es el nitrógeno.

El experto en la técnica conoce que no todos los componentes que pueden estar compuestos por el aglutinante (B) y/o el material de cubierta (SM) en diferentes formas de realización de la invención son extraíbles en la etapa d) debido a sus componentes químicos y propiedades físicas.

- 40 Por lo tanto, la parte del aglutinante (B) y/o material de cubierta (SM) que puede eliminarse en la etapa d) en diferentes realizaciones de la invención puede variar dependiendo de los compuestos específicos usados.

Preferentemente, la etapa d) continúa hasta que el aglutinante (B) y/o el material de cubierta (SM) se hayan eliminado hasta una extensión de al menos 40 % en peso, con mayor preferencia al menos 60 % en peso, con preferencia superlativa al menos 80 % en peso, en particular preferentemente al menos 90 % en peso y en particular con mayor preferencia al menos 95 % en peso en base al peso total del aglutinante (B) y/o el material de cubierta (SM). Esto puede verificarse, por ejemplo, con la altura de la disminución de peso.

- 45

El experto en la técnica conoce que a las temperaturas de la etapa d), el polvo inorgánico (IP) comprendido en el cuerpo verde tridimensional puede sufrir reacciones químicas y/o físicas. Particularmente, las partículas del polvo inorgánico (IP) pueden fusionarse y el polvo inorgánico puede experimentar transiciones de fase en estado sólido.

- 50 Lo mismo es cierto para el aglutinante (B) y el material de cubierta (SM). Durante la etapa d), la composición del aglutinante (B) puede cambiar.

En consecuencia, en una realización de la presente invención, el polvo inorgánico (IP), el aglutinante (B) y/o el material de cubierta (SM) comprendido en el cuerpo verde tridimensional obtenido en la etapa de procedimiento d) difiere del polvo inorgánico (IP) y/o el aglutinante (B) comprendido en el cuerpo marrón tridimensional obtenido en la etapa c) del procedimiento.

La etapa de procedimiento d) puede ser seguida por una etapa de procedimiento e) en el que se sinteriza el cuerpo marrón tridimensional. La etapa de procedimiento e) además se llama sinterización. Los términos "etapa de procedimiento e)" y "sinterización" para el propósito de la presente invención son sinónimos y se usan indistintamente a lo largo de la presente invención.

5 Por lo tanto, otro sujeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de un cuerpo sinterizado tridimensional, en el que la etapa d) se sigue por una etapa e), en la que el cuerpo marrón tridimensional se sinteriza para formar un cuerpo sinterizado tridimensional. Después de la sinterización, el objeto tridimensional es un cuerpo sinterizado tridimensional. El cuerpo sinterizado tridimensional comprende el polvo inorgánico (IP) y está esencialmente libre del aglutinante (B) y el material de cubierta (SM).

10 "Esencialmente libre del aglutinante (B) y el material de cubierta (SM)" de acuerdo con la presente invención significa que el cuerpo sinterizado tridimensional comprende menos del 5 % en volumen, preferentemente menos del 2 % en volumen, en particular preferentemente menos del 0,5 % en volumen y con preferencia superlativa menos de 0,01 % en volumen del aglutinante (B) y el material de cubierta (SM).

15 El experto en la técnica conoce que durante el procedimiento de sinterización, el polvo inorgánico (IP) se sinteriza para formar un polvo inorgánico sinterizado. Además, durante el procedimiento de sinterización, el polvo inorgánico (IP) puede sufrir reacciones químicas y/o físicas. En consecuencia, el polvo inorgánico (IP) comprendido en el cuerpo marrón tridimensional genéricamente difiere del polvo inorgánico sinterizado comprendido en el cuerpo sinterizado tridimensional.

20 En una realización de la presente invención, después de la etapa de procedimiento d) y antes de la etapa de procedimiento e), el cuerpo marrón tridimensional obtenido en la etapa de procedimiento d) se calienta preferentemente de 0,1 a 12h, en particular preferentemente de 0,3 a 6 h, a una temperatura preferentemente de 250 a 700 °C, en particular preferentemente de 250 a 600 °C para eliminar completamente el aglutinante residual (B) y el material de cubierta residual (SM).

25 La temperatura, así como la duración y la atmósfera durante la etapa de procedimiento e) dependen del polvo inorgánico comprendido en el filamento de la mezcla como componente a). El programa de temperatura del procedimiento de sinterización, la duración y la atmósfera se adapta genéricamente a las necesidades del polvo inorgánico (IP) comprendido en el filamento como componente a). El experto en la técnica conoce las condiciones adecuadas para la etapa e) del procedimiento.

30 En general, la etapa del procedimiento e) se lleva a cabo bajo la atmósfera de un gas que es inerte con respecto al polvo inorgánico (IP) y al aglutinante (B). Los gases inertes típicos son, por ejemplo, nitrógeno y/o argón.

Dependiendo del polvo inorgánico (IP) comprendido en el filamento, además es posible llevar a cabo la etapa de procedimiento e) en aire, bajo vacío o en atmósfera de hidrógeno.

La temperatura en la etapa de procedimiento e) está genéricamente en el intervalo de 750 a 1.600 °C, preferentemente de 800 a 1.500 °C y en particular preferentemente de 850 a 1.450 °C.

35 Otros sujetos de la invención son además el cuerpo verde tridimensional, el cuerpo marrón tridimensional y el cuerpo sinterizado tridimensional preparado por los procedimientos como se especificó anteriormente.

Los siguientes ejemplos ilustran más aun la invención.

Los filamentos en los ejemplos 1) a 3) (de acuerdo con la invención) se prepararon por coextrusión del material de núcleo y el material de cubierta aplicando los siguientes materiales, equipos y parámetros de procesamiento.

40 Materiales:

Material de núcleo para todos los ejemplos 1) a 3) (de acuerdo con la invención):

Núcleo-60: 60 % en volumen de polvo de acero inoxidable 17-4PH (D50 = 12 micras), 4,9 % en volumen de LDPE, 7 % en volumen de poli (1,3-dioxepano) y 28,1 % en volumen de poliacetal (POM)

Material de cubierta:

45 Ejemplo 1) (de acuerdo con la invención): POM (Poliacetal; nombre comercial: Ultraform)

Ejemplo 2) (de acuerdo con la invención): PP HP 500N (polipropileno)

Ejemplo 3) (de acuerdo con la invención): PLA Ingeo 4043D (ácido poliláctico)

Equipamiento:

Equipo de extrusión:

2 extrusoras Teach–Line E20T con un husillo de poliolefina 8/6/11 con compresión 3,08

Molde: matriz de molde de película soplada modificada Ø 3,6 mm

Equipamiento adicional:

Baño de agua

5 Transportador BAW130T

Medida del diámetro de zumbach

Parámetros de procesamiento:

Todos los polímeros se secaron antes de procesar a 80 °C con el uso de un secador de aire y una velocidad de transporte de 7 m/min.

10 **Ejemplo 1:**

Núcleo del material de núcleo:

Extrusora con "Núcleo–60"

Zona 1 185 °C, Zona 2 190 °C, Adaptador de piel 190 °C Molde 190 °C Velocidad de husillo 35 RPM

Capa exterior de material de cubierta:

15 Coextrusión con POM Ultraform Z2320

Zona 1 175 °C, Zona 2 185 °C, Adaptador de piel 190 °C

Velocidad de husillo 45 RPM

Propiedades del filamento:

Diámetro 2,7 mm, Ovalidad 0,03 mm

20 Diámetro del núcleo: 2,5 mm

Espesor de la capa exterior: 0,2 mm

Ejemplo 2:

Núcleo del material de núcleo

Extrusora con "Núcleo–60"

25 Zona 1 185 °C, Zona 2 190 °C, Adaptador de piel 190 °C Molde 190 °C

Velocidad de husillo 35 RPM

Capa exterior de material de cubierta:

Coextrusión con PP HP 500N

Zona 1 185 °C, Zona 2 190 °C, Adaptador de piel 190 °C

30 Velocidad de husillo 65 RPM

Propiedades del filamento:

Diámetro 2,7 mm, Ovalidad 0,03 mm

Diámetro del núcleo: 2,5 mm

Espesor de la capa exterior: 0,2 mm

35 **Ejemplo 3:**

Núcleo del material de núcleo:

Extrusora con "Núcleo–60"

Zona 1 185 °C, Zona 2 190 °C, Adaptador de piel 190 °C Molde 190 °C

Velocidad de husillo 35 RPM

Capa exterior de material de cubierta:

Coextrusión con PLA Ingeo 4043D

5 Zona 1 185 °C, Zona 2 190 °C, Adaptador de piel 190 °C

Velocidad de husillo 45 RPM

Propiedades del filamento:

Diámetro 2,7 mm, Ovalidad 0,03 mm

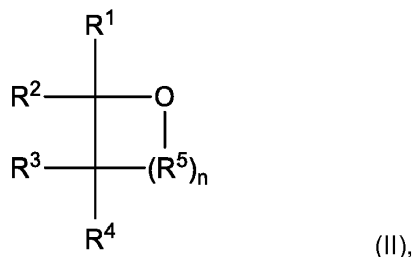
Diámetro del núcleo: 2,5 mm

10 Espesor de la capa exterior: 0,2 mm

REIVINDICACIONES

1. Un filamento que comprende un material de núcleo (CM) recubierto con una capa de material de cubierta (SM), en el que
el material de núcleo (CM) comprende los componentes a) a c)
5 a) 30 a 80 % en volumen, en base al volumen total del material de núcleo (CM) de al menos un polvo inorgánico (IP),
b) 20 a 70 % en volumen, en base al volumen total del material de núcleo (CM) de al menos un aglutinante (B) que comprende el componente b1)
b1) al menos un polímero (P)
10 c) 0 a 20 % en volumen, en base al volumen total del material de núcleo (CM) de al menos un aditivo (A),
en el que al menos un polímero (P) es un homopolímero de polioximetileno (POM), un copolímero de polioximetileno (POM) o un terpolímero de polioximetileno (POM) y en el que están cubiertos al menos algunos de los grupos terminales OH del homopolímero de polioximetileno (POM).
y el material de cubierta (SM) comprende los componentes d) a f)
15 d) 75 a 100 % en volumen, en base al volumen total del material de cubierta (SM) de al menos un polímero termoplástico (TP)
e) 0 a 20 % en volumen, en base al volumen total del material de cubierta (SM) de al menos un polvo inorgánico (IP),
20 f) 0 a 25 % en volumen, en base al peso total del material de cubierta (SM) de al menos un aditivo (A), en el que el espesor de la capa de material de cubierta es de 0,05 a 0,5 mm.
2. El filamento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el aglutinante (B)
i) comprende del 50 al 96 % en peso o al menos un polímero (P), en base al peso total del aglutinante.
3. El filamento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el aglutinante (B) en el material de núcleo (CM) comprende además los componentes b2) y/o b3)
25 b2) al menos una poliolefina (PO),
b3) al menos otro polímero (FP), en caso de que el componente b) sea un polioximetileno (POM).
4. El filamento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el aglutinante (B) comprende del 2 al 35 % en peso del componente b2), en base al peso total del aglutinante (B), y/o del 2 al 40 % en peso del componente b3), en base al peso total del aglutinante (B).
- 30 5. El filamento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que
i) el diámetro del filamento es de 1,5 a 3,5 mm, preferentemente de 2,0 a 3,1 mm, con mayor preferencia de 2,6 a 3,0 mm, y/o
ii) el diámetro del material de núcleo es de 1,5 a 3,0 mm, preferentemente de 1,9 a 2,7 mm, con mayor preferencia de 2,2 a 2,7 mm, y/o
35 iii) el espesor de la capa de material de cubierta (SM) es de 0,09 a 0,3 mm, preferentemente de 0,1 a 0,25 mm, y/o
iv) el tamaño de partícula del polvo inorgánico (IP) es de 0,1 a 80 µm, preferentemente de 0,5 a 50 µm, con mayor preferencia de 0,1 a 30 µm, y/o
v) el polvo inorgánico (IP) es un polvo de al menos un material inorgánico seleccionado del grupo que consiste en un metal, una aleación metálica y un material cerámico, y/o
40 vi) al menos un polímero termoplástico (TP) del material de cubierta (SM) se selecciona del grupo de polioximetileno (POM), poliolefinas (PE) tales como polipropileno o polietileno, poliuretanos (PU), poliamidas (PA), poliéteres (PETH), policarbonatos (PC) y/o poliésteres (PES) tal como el ácido poliláctico y sus mezclas.
6. El filamento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero (P) en el componente (b1) es un copolímero de polioximetileno (POM) que se prepara por polimerización de
45 – de al menos 50 % en moles de una fuente de formaldehído (b1a),

– de 0,01 a 20 % en moles de al menos un primer comonómero (b1b) de la fórmula general (II)



en la que

R¹ a R⁴ se seleccionan cada uno independientemente entre sí del grupo que consiste en H, alquilo C₁–C₄ y alquilo C₁–C₄ sustituido con halógeno;

R⁵ se selecciona del grupo que consiste en un enlace químico, un grupo (– CR^{5a}R^{5b}–) y un grupo (–CR^{5a}R^{5b}O–),

en los que

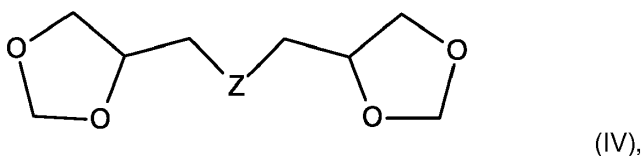
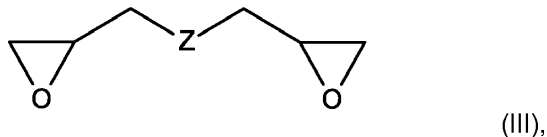
R^{5a} y R^{5b} se seleccionan cada uno independientemente entre sí del grupo que consiste en H y C no sustituido o al menos alquilo C₁–C₄ monosustituido,

en el que los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en F, Cl, Br, OH y alquilo C₁–C₄;

n es 0, 1, 2 o 3;

y

– de 0 a 20 % en moles de al menos un segundo comonómero (b1c) seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de fórmula (III) y un compuesto de fórmula (IV)



en las que

Z se selecciona del grupo que consiste en un enlace químico, un grupo (– O–) y un grupo (–O–R⁶–O–),

en el que

R⁶ se selecciona del grupo que consiste en alquilenos C₁–C₈ y cicloalquilenos C₃–C₈ no sustituido.

7. El filamento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el polímero adicional (FP) es al menos un polímero adicional (FP) seleccionado del grupo que consiste en un poliéter, un poliuretano, un poliepóxido, una poliamida, un polímero vinilaromático, un poli(éster de vinilo), un poli(viniléter), un poli(alquil(met)acrilato) y copolímeros de estos.

8. Un procedimiento de preparación de un filamento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que un material de núcleo (CM) está cubierto con una capa de un material de cubierta (SM) por coextrusión del material de núcleo (CM) con el material de cubierta (SM).

9. Un procedimiento de preparación de un cuerpo verde tridimensional, mediante un procedimiento de fabricación de filamentos fusionados, que comprende al menos las etapas a), b), c),

a) proporcionar el filamento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en un carrete a una boquilla,

b) calentar el filamento a una temperatura (T_M),

c) depositar el filamento calentado obtenido en la etapa b) en una cámara de construcción con el uso una técnica de aditivos basada en capas para formar el cuerpo verde tridimensional.

10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la temperatura (T_M) en la etapa b) es de 140 a 240 °C.

5 11. Un procedimiento de preparación de un cuerpo marrón tridimensional que comprende al menos las etapas a), b), c) de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, y una etapa d) en el que al menos una parte del aglutinante (B) y/o al menos una parte del material de cubierta (SM) se elimina del cuerpo verde tridimensional para formar el cuerpo marrón tridimensional.

12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que en la etapa (d)

10 i) el aglutinante (B) y/o el material de cubierta (SM) se eliminan mediante tratamiento ácido y/o

ii) el aglutinante (B) y/o el material de cubierta (SM) se elimina a una temperatura por debajo del punto de fusión del aglutinante (B) y/o el material de cubierta (SM).

15 13. Un procedimiento de preparación de un cuerpo sinterizado tridimensional que comprende al menos las etapas a), b), c), d) de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, y una etapa e), en la que el cuerpo marrón tridimensional se sinteriza para formar el cuerpo sinterizado tridimensional.

14. Un cuerpo verde tridimensional, preparado mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o 10.