

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 124**

51 Int. Cl.:

C08K 9/08 (2006.01)

B29C 67/04 (2007.01)

C09C 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2012** **E 12173170 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020** **EP 2543701**

54 Título: **Polvo con contenido en partículas inorgánicas revestidas con polímeros**

30 Prioridad:

06.07.2011 DE 102011078722

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

20.10.2020

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

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

ES 2 788 124 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polvo con contenido en partículas inorgánicas revestidas con polímeros

- 5 La invención se refiere a un polvo a base de cargas revestidas con polímeros, el cual presenta ventajas con relación a la estabilidad del proceso de preparación y a la densidad, al uso de este polvo en procedimientos de conformación, así como a cuerpos moldeados, producidos mediante un procedimiento que trabaja por tandas con el cual se funden selectivamente zonas de una capa de polvos, utilizando este polvo. Después del enfriamiento y la consolidación de las zonas fundidas previamente capa por capa, el cuerpo moldeado puede ser retirado del lecho de polvo. Las piezas moldeadas de acuerdo con la invención muestran, además, una menor tendencia a la deformación que las piezas moldeadas habituales.
- 10 La rápida provisión de prototipos es un problema planteado a menudo en los últimos tiempos. Particularmente adecuados son procedimientos que trabajan sobre la base de materiales en forma de polvo, y en los que las estructuras deseadas se producen en tandas mediante fundición y consolidación selectivas. En este caso, puede renunciarse a construcciones de apoyo en el caso de salientes y destalonamientos, dado que el lecho de polvo que rodea a las zonas fundidas ofrece un suficiente efecto de apoyo. Asimismo, se elimina el trabajo posterior de retirar los apoyos. Los procedimientos son también adecuados para la producción de series pequeñas.
- 15 La selectividad de los procedimientos que trabajan por tandas puede tener lugar en este caso, por ejemplo, a través de la aplicación de susceptores, absorbedores, inhibidores o mediante máscaras o a través de la incorporación enfocada de energía, tal como, por ejemplo, mediante un rayo láser, o a través de fibras de vidrio. La incorporación de energía se alcanza a través de radiación electromagnética.
- 20 Un procedimiento que es particularmente bueno para la finalidad del prototipado rápido es la sinterización por láser selectiva. En el caso de este procedimiento, polvos de material sintético se iluminan brevemente en una cámara de forma selectiva con un rayo láser, con lo cual se funden las partículas de polvo que son impactadas por el rayo láser. Las partículas fundidas se entremezclan y se consolidan rápidamente de nuevo para formar una masa sólida. Mediante la iluminación repetida de capas aplicadas cada vez de nuevo se pueden producir con este procedimiento de forma sencilla y rápida cuerpos tridimensionales.
- 25 El procedimiento de la sinterización por láser (prototipado rápido) para la producción de cuerpos moldeados a partir de polímeros en forma de polvo se describe de forma detallada en los documentos de patente US 6 136 948 y WO 96/06881. Para esta aplicación se reivindica una pluralidad de polímeros y copolímeros, tales como, p. ej., poliacetato, polipropileno, polietileno, ionómeros y poliamida.
- 30 Otros procedimientos bien adecuados son el procedimiento SIV tal como se describe en el documento WO 01/38061, o un procedimiento tal como se describe en el documento EP 1 015 214. Ambos procedimientos trabajan con una calefacción infrarroja plana para la fundición del polvo. La selectividad de la fundición se alcanza en el caso del primero mediante la aplicación de un inhibidor, en el caso del segundo procedimiento, mediante una máscara. En el documento DE 103 11 438 se describe otro procedimiento. En el caso de éste, la energía requerida para la fundición es incorporada mediante un generador de microondas, y la selectividad se alcanza mediante la aplicación de un susceptor.
- 35 Otros procedimientos adecuados son aquellos que trabajan con un absorbedor que está contenido en el polvo o que es aplicado mediante procedimientos de chorro de tinta, tal como se describe en los documentos DE 10 2004 012 682.8, DE 10 2004 012 683.6 y DE 10 2004 020 452.7.
- 40 Para los mencionados procedimientos de prototipado rápido o bien de fabricación rápida (procedimientos RP o RM) pueden emplearse sustratos en forma de polvo, en particular polímeros, preferiblemente elegidos de poliésteres, poli(cloruro de vinilo), poliacetato, polipropileno, polietileno, poliestireno, policarbonato, poli-(N-metilmacrilimidias) (PMMI), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), ionómeros, poliamida o mezclas de los mismos.
- 45 En el documento WO 95/11006 se describe un polvo polimérico adecuado para la sinterización por láser, el cual en el caso de la determinación del comportamiento de fusión mediante calorimetría diferencial de barrido a una tasa de rastreo de 10 a 20 °C/min no muestra solapamiento alguno de los picos de fusión y de recristalización, presenta un grado de cristalinidad de 10 a 90%, determinado asimismo mediante DSC, tiene una media numérica del peso molecular Mn de 30.000 a 500.000 y cuyo cociente Mw/Mn se encuentra en el intervalo de 1 a 5.
- 50 El documento DE 197 47 309 describe el uso de un polvo de poliamida-12 con una temperatura de fusión elevada y una entalpía de fusión elevada, el cual se obtiene mediante precipitación de una poliamida preparada previamente

mediante apertura del anillo y subsiguiente policondensación de laurina-lactama. En este caso se trata de una poliamida 12.

5 El documento DE 10 2004 003 485 describe el uso de partículas con al menos una cavidad para uso en procedimientos constituyentes de capas. En este caso, todas las partículas contienen al menos una cavidad y las partículas contenidas se funden mediante la incorporación de energía electromagnética. Las partículas de polvo descritas presentan una capa superficial con un bajo grosor.

El documento DE 102 27 224 describe un granulado para la impresión de carpetas en 3D que se compone de partículas provistas de una capa superficial que presenta una superficie externa no polar. La capa superficial de las partículas de polvo descritas presenta, sin embargo, un bajo grosor.

10 Los polvos arriba descritos se mezclan en el estado de la técnica, ocasionalmente para el refuerzo, con otras partículas, tales como, p. ej., partículas de metales, partículas de vidrio o partículas de TiO_2 . Lo desventajoso en este caso es, sin embargo, que en el caso de la manipulación de mezclas de polvos de este tipo se producen a menudo fenómenos de segregación, de modo que no siempre se da una constancia de las propiedades mecánicas que ha de alcanzarse con el material de refuerzo. Las zonas en las que la proporción de carga es demasiado elevada se vuelven muy frágiles y, con ello, inutilizables, las zonas en las que está contenida demasiado poca carga son más blandas que lo planeado. La segregación se basa en la distinta densidad de las partículas poliméricas y de la carga y es más o menos tendencialmente evidente en el caso de cada uno del transporte y de la manipulación de la mezcla de polvos. En particular, cuando en la fabricación rápida se automatiza la manipulación del polvo, en las piezas componentes producidas resultan propiedades divergentes difícilmente controlables.

20 El documento WO 2007/051691 describe un procedimiento para la producción de polvos ultrafinos a base de poliamidas, en el que se precipitan poliamidas en presencia de partículas inorgánicas, empleándose una suspensión con partículas inorgánicas suspendidas en un medio alcohólico con un tamaño medio de las partículas inorgánicas d_{50} en el intervalo de 0,001 a 0,8 μm . En este caso, se obtuvieron polvos finos de poliamida, en donde las partículas inorgánicas, en virtud de su pequeño tamaño, están distribuidas uniformemente en la partícula compuesta. El objetivo de este procedimiento era alcanzar una coloración del polvo y de la pieza moldeada formada a partir del mismo. Las propiedades mecánicas de la pieza moldeada se mantuvieron invariables mediante esta medida.

Un polvo a base de núcleo/envolvente – materiales compuestos de PA12/SiO₂ para uso en SLS se da a conocer en J. Wang et al., Adv. Mat. Res., 2011, 160-162, págs. 756-761.

30 Misión de la presente invención era eliminar el problema del fenómeno de segregación, alcanzar una mejora en el caso de la constancia de las propiedades mecánicas en el cuerpo moldeado, preferiblemente un refuerzo del cuerpo moldeado, resistencia a la llama y/o mejora de la conductividad del calor que deben alcanzarse con el material de refuerzo.

35 El problema técnico se resolvió mediante un polvo para uso en un procedimiento que trabaja por tandas para la producción de cuerpos moldeados en el que se funden selectivamente zonas de la capa de polvo respectiva, mediante la incorporación de energía electromagnética, que contiene partículas compuestas que se representan por partículas del núcleo revestidas en su totalidad o en parte con un polímero precipitado, en donde las partículas del núcleo son partículas del núcleo inorgánicas, exceptuado dióxido de titanio, y en donde las partículas del núcleo inorgánicas presentan un diámetro medio del grano d_{50} de 1 a 70 μm , caracterizado porque las partículas del núcleo inorgánicas se eligen del grupo de los polifosfatos y fosfinatos.

40 En este caso, las partículas del núcleo presentan en las tres direcciones del espacio un diámetro medio del grano d_{50} de 1 a 70 μm . En este caso, las dimensiones de cada una de las direcciones en el espacio pueden ser distintas. Preferiblemente, las partículas del núcleo presentan en las tres direcciones del espacio, independientemente una de otra, un diámetro medio del grano d_{50} de 1 a 70 μm . El dato del diámetro del grano de las partículas del núcleo se refiere en este caso a las partículas que representan el núcleo en la partícula compuesta a formar.

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

50 El polvo de acuerdo con la presente invención no se somete ya, en virtud de la unión firme entre el polímero y la carga, a la problemática de la segregación, lo cual conduce a una mejora en la constancia de las propiedades mecánicas en el cuerpo moldeado generado a partir del polvo. Dado que en el caso del polvo de acuerdo con la invención ya no se manifiesta segregación alguna, a partir de este polvo pueden prepararse piezas componentes de estructura uniforme y piezas componentes de una calidad uniforme. En virtud de la composición uniforme duradera mediante la unión firme de polímero y partículas del núcleo se mejora esencialmente la capacidad de reciclaje del

- 5 polvo también a lo largo de varias etapas. También en el caso del empleo del polvo de acuerdo con la invención existen ventajas. Así, los polvos de acuerdo con la invención pueden almacenarse, transportarse y emplearse en grandes unidades de empaquetamiento, sin que se pueda manifestar una segregación. En el caso de la realización del procedimiento de sinterización por láser se pueden realizar, por consiguiente, también grandes colectores de carga previa de producto, es decir, en el recipiente de reserva de las muestras puede introducirse más polvo o bien el recipiente de reserva de las muestras puede dimensionarse con un mayor tamaño sin que se influya negativamente con ello sobre la calidad de las piezas componentes obtenidas. Además, también una fluidización en el colector de carga previa no conduce a una segregación tal como se observa frecuentemente en el caso de sistemas del estado de la técnica.
- 10 Dado que los polvos de la presente invención presentan una envoltura externa a base de polímero, también la incorporación de energía mediante el láser es más uniforme. En el caso de polvos del estado de la técnica, el láser incide en ocasiones sobre una partícula polimérica y en ocasiones sobre una partícula de carga. En función del tipo de carga puede tener lugar en el caso extremo una absorción casi completa hasta una reflexión casi completa de la energía. Esta problemática se evita de manera ventajosa en el caso de polvos de acuerdo con la presente invención.
- 15 Sorprendentemente, se encontró entonces que mediante el uso de partículas del núcleo a base de un material inorgánico con un diámetro medio del grano d_{50} mayor que 1 a 70 μm como material de refuerzo que están unidas firmemente con el polímero (partículas compuestas), se pueden producir cuerpos moldeados mediante un procedimiento que trabaja por tandas (en el que se funden selectivamente zonas de la capa de polvo respectiva), que presentan ventajas en relación con la constancia del tratamiento que aquellos cuerpos a base de un polvo
- 20 polimérico reforzado del estado de la técnica. Preferiblemente, se alcanzó un refuerzo del cuerpo moldeado o una mejora de la conductividad del calor o bien en función del tipo de las partículas del núcleo empleadas, también una resistencia a la llama.
- 25 En una forma de realización preferida, las partículas del núcleo a revestir con el polímero precipitable se eligen del grupo de dióxido de silicio, polifosfatos, fosfinatos, nitruros de metales, nitruros de semimetales, nitruro de aluminio, nitruro de boro, carburo de boro, óxidos de metales, tales como, p. ej., Al_2O_3 , óxidos mixtos, espinelas, metal, material cerámico y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, las partículas del núcleo a revestir con el polímero precipitable se eligen del grupo de dióxido de silicio, polifosfatos, fosfinatos, carburo de boro, óxidos de metales, tales como, p. ej., Al_2O_3 , óxidos mixtos, espinelas y mezclas de los mismos. Junto a las partículas del núcleo
- 30 mencionadas pueden estar presentes, además, otras cargas o mezclas de cargas en la partícula compuesta.
- Las partículas del núcleo respectivas pueden estar configuradas de las siguientes formas: en forma esférica, en forma de plaquita o alargadas. Además de ello, las partículas del núcleo respectivas pueden ser de cantos vivos, redondeadas o lisas. Las partículas del núcleo mencionadas pueden estar revestidas antes de la aplicación del polímero a precipitar eventualmente de manera adicional con agentes de alisamiento. En la partícula compuesta
- 35 estas partículas del núcleo representan el núcleo. El polvo de acuerdo con la presente invención tiene preferiblemente una estructura de núcleo-envolvente.
- En otra forma de realización preferida, el revestimiento a base del polímero precipitado presenta por término medio un grosor de 1,5 μm o más, preferiblemente de 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 75 μm o más.
- 40 En otra forma de realización preferida, las partículas del núcleo (núcleo de la partícula compuesta) presentan un diámetro medio del grano d_{50} de 1 a 60 μm , preferiblemente de 1 a 50 μm , de preferencia de 1 a 40 μm , más preferiblemente de 1 a 30 μm , además preferiblemente de 1 a 25 μm , de manera particularmente preferida de 1 a 20 μm y de manera muy particularmente preferida de 1 a 10 μm . Distribuciones adecuadas del tamaño de partícula pueden garantizarse mediante procedimientos conocidos, p. ej., tamizado, cribado.
- 45 En una forma de realización alternativa, las partículas del núcleo (núcleo de la partícula compuesta) presentan un diámetro medio del grano d_{50} de 10 a 60 μm , preferiblemente de 10 a 50 μm , preferiblemente de 10 a 40 μm , más preferiblemente de 10 a 30 μm , además, preferiblemente de 10 a 25 μm y de manera particularmente preferida de 10 a 20 μm . También en esta forma de realización preferida, las partículas del núcleo a revestir con el polímero precipitable se eligen del grupo dióxido de silicio, polifosfatos, fosfinatos, nitruro de aluminio, nitruro de boro, carburo de boro, óxidos de metales, tales como, p. ej., Al_2O_3 , óxidos mixtos, espinelas, metal, material cerámico y mezclas
- 50 de los mismos.
- Además, se prefiere que las partículas compuestas presenten un diámetro medio del grano d_{50} de 20 a 150 μm , preferiblemente de 20 a 120 μm , de preferencia de 20 a 100 μm , más preferiblemente de 25 a 80 μm y de manera particularmente preferida de 25 a 70 μm .

La relación del diámetro medio del grano d_{50} de las partículas compuestas al diámetro medio del grano d_{50} de las partículas del núcleo asciende preferiblemente a 1,15 hasta 30, preferiblemente a 1,2 hasta 30, más preferiblemente a 1,5 hasta 25; todavía más preferiblemente a 1,5 hasta 15, de manera particularmente preferida a 1,5 hasta 12 y de manera muy particularmente preferida a 1,5 hasta 10.

- 5 La relación referida al peso del polímero a las partículas del núcleo, referido a la totalidad de las partículas compuestas, asciende preferiblemente a 0,1 hasta 30, preferiblemente a 1,0 hasta 20,0 y más preferiblemente a 1,3 hasta 10,0.

10 En otra forma de realización preferida, el polvo de acuerdo con la invención presenta una superficie específica según BET en el intervalo de 1 – 60 m^2/g , preferiblemente de 3 – 50 m^2/g , más preferiblemente de 3 – 40 m^2/g ; de manera particularmente preferida de 3 – 30 m^2/g , además preferiblemente de 3 – 20 m^2/g y de manera muy particularmente preferida de 3 – 12 m^2/g . Además, el polvo de acuerdo con la invención presenta una densidad aparente SD en el intervalo de 120 a 700 g/l, preferiblemente de 250 a 450 g/l.

15 El caso del polímero precipitable o bien precipitado se trata de un polímero que se puede disolver en un medio líquido que contiene un disolvente y que precipita mediante modificaciones de determinados parámetros, tales como p. ej., temperatura, presión, contenido de disolventes, no disolventes, anti-disolventes, agentes de precipitación, en forma de un precipitado total o parcialmente insoluble en forma de copos, gotitas o en forma cristalina. El tipo del disolvente y el contenido de disolvente, así como los parámetros adicionales para disolver o precipitar el polímero correspondiente, dependen en este caso del polímero.

20 El polímero precipitable se elige preferiblemente de poliolefinas, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poliacetato, poliestireno, poliidimidazoles, polisulfonas, poli-(N-metilmetacrilimidazoles) (PMMI), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(fluoruros de vinilideno) (PVDF), ionómero, polietercetona, poliarietercetona, poliamida, copoliamida o mezclas de los mismos, en particular mezclas a base de homopoliamida y copoliamida.

25 En otra forma de realización, el polímero precipitable para el revestimiento de las partículas del núcleo puede obtenerse mediante precipitación de al menos una poliamida del tipo AABB o mediante precipitación común de al menos una poliamida del tipo AB y al menos una poliamida del tipo AABB. En este caso, se prefieren poliamidas coprecipitadas, en donde está contenida al menos una poliamida 11 o poliamida 12 y al menos una poliamida a base de PA1010, PA1012, PA1212 o PA1013.

30 Se pueden mencionar, por ejemplo, los siguientes polímeros precipitables: poliolefinas y polietileno se pueden disolver, por ejemplo, en tolueno, xileno o bien 1,2,4-triclorobenceno. Polipropileno se puede disolver, por ejemplo, en tolueno o bien xileno. Poli(cloruro de vinilo) se puede disolver, por ejemplo, en acetona. Poliacetato se puede disolver, por ejemplo, en DMF, DMAc o bien NMP. Poliestireno se puede disolver, por ejemplo, en tolueno. Poliidimidazoles se pueden disolver, por ejemplo, en NMP. Polisulfonas se pueden disolver, por ejemplo, en sulfolano. Poli-(N-metilmetacrilimidazoles) (PMMI) se pueden disolver, por ejemplo, en DMAc o bien NMP. Poli(metacrilato de metilo) (PMMA) se puede disolver, por ejemplo, en acetona. Poli(fluoruros de vinilideno) se pueden disolver, por ejemplo, en N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc) o bien ciclohexanona. Polietercetona y poliarietercetona se pueden disolver, por ejemplo, en difenilsulfona o bien en sulfolano. Poliamidas se pueden disolver en un medio alcohólico, preferiblemente una mezcla de etanol-agua. Tal como se ha explicado arriba, deben ajustarse eventualmente también parámetros, tales como, p. ej., la temperatura y la presión, con el fin de disolver un polímero dado.

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

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

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

Además, pueden emplearse las correspondientes copoliamidas o mezclas a base de homopoliamidas y copoliamidas que contienen al menos 70 por ciento en peso de los componentes mencionados. Como comonómeros pueden contener según ello 0 a 30 por ciento en peso de uno o varios comonómeros, tales como caprolactama, hexametilendiamina, 2-metil-pentadiamina(1,5), octametilendiamina(1,8), dodecametilendiamina, isoformidiamina, trimetilhexametilendiamina, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico, ácido aminoundecanoico. Las homopoliamidas y copoliamidas mencionadas en lo que sigue y designadas como poliamidas se emplean en forma de granulados o grano partido que poseen una viscosidad relativa en disolución entre 1,5 y 2,0 (medida en solución de m-cresol al 0,5% a 25°C según la Norma DIN 53 727), preferiblemente entre 1,70 y 1,95. Pueden prepararse mediante policondensación, polimerización hidrolítica o acidolítica o bien aniónica activada según procedimientos conocidos. Preferiblemente se emplean poliamidas no reguladas con relaciones de los grupos extremos $\text{NH}_2/\text{COOH} = 40/60$ a $60/40$. Sin embargo, convenientemente también pueden emplearse poliamidas reguladas y, a saber, se prefieren aquellas en las que la relación de grupos extremos NH_2/COOH se presenta en 90:10 y 80:20 o bien en 10:90 y 20:80.

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

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

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

El polvo de acuerdo con la invención puede presentar, además, coadyuvantes y/u otros pigmentos orgánicos o inorgánicos. Coadyuvantes de este tipo pueden ser, p. ej., coadyuvantes anti-aglomerantes, tales como, p. ej., ácidos silícicos precipitados y/o pirógenos. Ácidos silícicos precipitados se ofrecen, por ejemplo, bajo el nombre de producto AEROSIL®, con diferentes especificaciones, por parte de Evonik Industries AG. Preferiblemente, el polvo de acuerdo con la invención presenta menos de 3 % en peso, preferiblemente de 0,001 a 2 % en peso y de manera muy particularmente preferida de 0,025 a 1 % en peso de coadyuvantes de este tipo, referido a la suma del polímero presente.

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

Propiedades óptimas en el caso de la elaboración ulterior del polvo se alcanzan cuando el punto de fusión del polímero durante el primer calentamiento es mayor que en el caso del segundo calentamiento, medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC); y cuando la entalpía de fusión del polímero durante el primer calentamiento es al menos 50% mayor que en el caso del segundo calentamiento, medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Con ello, la porción de polímero (de la envoltura o bien del revestimiento) de las partículas compuestas presenta una mayor cristalinidad en comparación con otros polvos que se pueden preparar mediante otros procedimientos como co-precipitación de un polímero disuelto con partículas. Para la sinterización por láser es particularmente adecuada una poliamida 12 que presenta una temperatura de fusión de 185 a 189 °C, preferiblemente de 186 a 188 °C, una entalpía de fusión de 112 +/- 17 kJ/mol, preferiblemente de 100 a 125 kJ/mol y una temperatura de consolidación de 138 a 143 °C, preferiblemente de 140 a 142 °C.

La invención proporciona también un procedimiento para la producción de los polvos de acuerdo con la invención arriba mencionados, en el que un polímero, bajo la acción de la presión y/o de la temperatura para generar una solución al menos parcial se pone en contacto con un medio que contiene disolvente, el cual disuelve al polímero, en presencia de partículas del núcleo y, a continuación, se precipita el polímero a partir de la al menos solución parcial,

y obtención de partículas compuestas que se representan por partículas del núcleo total o parcialmente revestidas con un polímero precipitado, siendo las partículas del núcleo partículas del núcleo inorgánicas, exceptuado dióxido de titanio, y en donde las partículas del núcleo inorgánicas presentan un diámetro medio del grano d_{50} de 1 a 70 μm .

5 En una forma de realización preferida, el revestimiento a base del polímero precipitado presenta un grosor de 1,5 μm o más, preferiblemente de 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 μm o más.

10 En otra forma de realización preferida, las partículas del núcleo (núcleo de la partícula compuesta) presentan un diámetro medio del grano d_{50} de 1 a 60 μm , preferiblemente de 1 a 50 μm , de preferencia de 1 a 40 μm , más preferiblemente de 1 a 30 μm , además preferiblemente de 1 a 25 μm , de manera particularmente preferida de 1 a 20 μm y de manera muy particularmente preferida de 1 a 10 μm . Distribuciones adecuadas del tamaño de partícula pueden garantizarse mediante procedimientos conocidos, p. ej., tamizado, cribado.

15 En este caso, es de particular importancia el empleo de partículas del núcleo inorgánicas que se presentan en suspensión en el disolvente para el polímero precipitable. En una variante preferida del procedimiento, el procedimiento de la invención se caracteriza porque se emplea una suspensión a base de partículas del núcleo inorgánicas suspendidas en medio alcohólico, en donde las partículas del núcleo presentan el tamaño medio de partículas (d_{50}) arriba indicado.

Las partículas compuestas indicadas mediante el procedimiento de preparación presentan preferiblemente un diámetro medio del grano d_{50} 20 a 150 μm , preferiblemente de 20 a 120 μm , de preferencia de 20 a 100 μm , más preferiblemente de 25 a 80 μm y de manera particularmente preferida de 25 a 70 μm .

20 Las partículas compuestas generadas mediante el procedimiento de preparación presentan preferiblemente una relación del diámetro medio del grano d_{50} de las partículas compuestas al diámetro medio del grano d_{50} de las partículas del núcleo de 1,15 a 30, preferiblemente de 1,2 a 30, de preferencia de 1,5 a 25; más preferiblemente de 1,5 a 15, más preferiblemente de 1,5 a 12 y de manera particularmente preferida de 1,5 a 10.

25 Una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención resulta debido a que eventualmente se ahorra una etapa de trabajo en el caso de la preparación del polvo, dado que ya no es necesaria la mezclado de partículas poliméricas y partículas de coadyuvante o bien de carga en la mezcla seca.

30 En un procedimiento preferido, las partículas del núcleo se eligen de dióxido de silicio, polifosfatos, fosfinatos, nitruro de boro, carburo de boro, óxidos de metales, óxidos mixtos, espinelas, metal, material cerámico. Estas partículas del núcleo pueden representar, en función de la estructura, esferas macizas, esferas huecas, esferas porosas. Las partículas del núcleo respectivas pueden estar configuradas de las siguientes formas: en forma de esfera, en forma de plaquita o alargadas. Además de ello, las partículas del núcleo respectivas pueden ser de cantos vivos, redondeadas o lisas. Las partículas del núcleo mencionadas pueden estar revestidas antes de la aplicación del polímero a precipitar eventualmente de manera adicional con agentes de alisamiento.

35 El polímero precipitable se elige de poliolefinas, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poliacetil, poliestireno, poliimidaz, polisulfonas, poli-(N-metilmetacrilimidaz) (PMMI), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(fluoruros de vinilideno) (PVDF), ionómero, polietercetonas, poliariletercetonas, poliamida, copoliamida o mezclas de los mismos, en particular mezclas a base de homopoliamida y copoliamida.

40 En otra forma de realización, el polímero para el revestimiento de las partículas del núcleo se obtiene mediante precipitación de al menos una poliamida del tipo AABB o mediante precipitación común de al menos una poliamida del tipo AB y al menos una poliamida del tipo AABB. En este caso, se prefieren poliamidas co-precipitadas, en donde está contenida al menos una poliamida 11 o poliamida 12 y al menos una poliamida a base de PA1010, PA1012, PA1212 o PA1013.

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

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

50 En una forma de realización preferida, el procedimiento de la invención se caracteriza porque se emplea una suspensión, obtenible mediante suspensión de las partículas del núcleo en medio que contiene disolventes que disuelven el polímero, por ejemplo un medio alcohólico, bajo la incorporación de una adición de energía mayor que 1000 kJ/m^3 . Con ello, en general, resultan ya suspensiones muy utilizables de las partículas del núcleo en el medio.

La incorporación de energía indicada se puede conseguir mediante grupos adecuados. Grupos adecuados pueden ser: amasadores planetarios, máquinas de rotor-estator, molinos de bolas con mecanismo agitador, molino de cilindros y similares.

5 Las suspensiones útiles para la invención se generan en un medio que contiene disolventes que disuelven al polímero precipitable, por ejemplo un medio alcohólico. En el caso de un medio alcohólico puede tratarse en este caso de un alcohol puro, de una mezcla de alcoholes puros o también de alcoholes con un contenido en agua o de otras sustancias que no influyen esencialmente de forma desventajosa en la precipitación deseada de las poliamidas. El medio alcohólico de las suspensiones presenta preferiblemente un contenido menor que 50 % en peso de sustancias no alcohólicas (preferiblemente agua), de manera particularmente preferida menor que 30 % en peso y de manera particularmente conveniente menor que 10 % en peso de sustancias no alcohólicas extrañas. Para la invención entran en consideración, en general, todos los tipos de alcoholes o mezclas de los mismos que permitan una precipitación de polímeros, preferiblemente poliamidas, bajo las condiciones (presión y temperatura) deseadas. En un caso particular, para el experto en la materia es posible sin una mayor complejidad adaptar el sistema a los requisitos especiales. Preferiblemente, para el procedimiento de la invención se utilizan como medio 10 alcohólico para la precipitación de la poliamida y/o la suspensión de las partículas del núcleo alcoholes monovalentes o polivalentes que presentan una relación numérica de átomos de oxígeno a átomos de carbono en el intervalo de 1:1 a 1:5.

Alcoholes típicos para la preparación de la suspensión de las partículas del núcleo son aquellos con una relación de oxígeno a carbono de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 y 1:5, preferiblemente aquellos con una relación de oxígeno a carbono de 1:2 20 y 1:3, de manera particularmente preferida con una relación de oxígeno a carbono de 1:2. De manera particularmente conveniente, pasa a emplearse etanol en la preparación de una suspensión de las partículas del núcleo, así como en la precipitación del polímero precipitable, preferiblemente de las poliamidas.

Como se ha explicado arriba, el polímero precipitable se elige preferiblemente de poliolefinas, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poliacetil, poliestireno, poliimidaz, polisulfonas, poli-(N-metilmetacrilimidaz) (PMMI), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(fluoruros de vinilideno) (PVDF), ionómero, polietercetonas, poliariletercetonas, poliamida, copoliamida o mezcla de los mismos, en particular mezclas a base de homopoliamida y copoliamida. La poliamida precipitable se disuelve en un disolvente correspondiente con el fin de precipitarla de nuevo para el revestimiento de las partículas del núcleo sobre la superficie de las mismas.

Preferiblemente, como polímeros precipitables se emplean poliamidas. El polímero precipitable es preferiblemente una poliamida que presenta por cada grupo carbonamida al menos 8 átomos de carbono. De manera particularmente preferida, el polímero es una poliamida que presenta 10 o más átomos de carbono por cada grupo carbonamida. Poliamidas empleables preferiblemente como material de partida para el procedimiento de la invención comprenden, entre otras, poliamida 11, poliamida 12 y poliamidas con más de 12 átomos de carbono unidos de forma alifática por cada grupo carbonamida, preferiblemente poliamida 12. Además, pueden emplearse 35 las correspondientes copoliamidas o mezclas a base de homopoliamidas y copoliamidas que contienen al menos 70 por ciento en peso de los componentes mencionados. Como comonómeros pueden contener, según ello, 0 a 30 por ciento en peso de uno o varios comonómeros, tales como caprolactama, hexametilendiamina, 2-metilpentadiamina(1,5), octametilendiamina(1,8), dodecametilendiamina, isoforondiamina, trimetilhexametilendiamina, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido aminoundecanoico. Las homopoliamidas y copoliamidas mencionadas en lo que sigue y designadas como poliamidas se emplean en forma de granulados o granos partidos que poseen una viscosidad relativa en disolución entre 1,5 y 2,3 (medida en solución de m-cresol al 0,5% a 25°C según la Norma DIN 53 727), preferiblemente entre 1,55 y 1,95. Pueden prepararse mediante policondensación, polimerización hidrolítica o acidolítica o bien aniónica activada según procedimientos conocidos. En una forma de realización preferida, se emplean poliamidas no reguladas con relaciones de los grupos extremos $\text{NH}_2/\text{COOH} = 40/60$ a $60/40$. Sin embargo, convenientemente también pueden emplearse poliamidas reguladas y, a saber, se prefieren aquellas en las que la relación de grupos extremos NH_2/COOH se presenta en 90:10 y 80:20 o bien en 10:90 y 20:80.

La solución de los polímeros precipitables, preferiblemente de las poliamidas, para la precipitación puede prepararse según todos los modos conocidos. Ventajosa es una solución en lo posible completa de los polímeros precipitables, preferiblemente de la poliamida, en el medio correspondiente, preferiblemente un medio alcohólico, en presencia de las partículas del núcleo suspendidas en el mismo. La solución puede fomentarse mediante el empleo de presión y/o temperatura. Convenientemente, se procede de modo que el polímero precipitable, preferiblemente la poliamida, se dispone en medio alcohólico y bajo la acción de temperatura elevada se disuelve a lo largo del tiempo necesario. La suspensión de las partículas del núcleo puede añadirse antes, durante o después de la disolución del polímero precipitable, preferiblemente de la poliamida. Convenientemente, la suspensión de las partículas del núcleo se dispone al mismo tiempo con el polímero precipitable, preferiblemente con la poliamida. El proceso de disolución se sustenta de manera favorable mediante el empleo de grupos de agitación adaptados. La precipitación del polímero

precipitable, preferiblemente de la poliamida, puede sustentarse asimismo mediante la aplicación de presión y/o temperatura. Así, preferiblemente, una disminución de la temperatura y/o separación por destilación (preferiblemente a presión reducida) del disolvente, es decir, del medio alcohólico, conducen a la precipitación del polímero precipitable, preferiblemente de la poliamida. Sin embargo, también es posible sustentar la precipitación mediante la adición de un anti-disolvente (agente de precipitación).

En un procedimiento preferido adicional, después de la formación de las partículas compuestas se lleva a cabo un tratamiento posterior en una mezcladora con fuerte cizallamiento. En este caso, la temperatura se encuentra de manera particularmente preferida por encima del punto de cristalización del polímero respectivo. Esta medida sirve para redondear el grano y mejorar la capacidad de fluencia.

Los parámetros arriba mencionados se determinan de la siguiente forma:

La superficie según BET se determinó según la Norma DIN ISO 9277: 2003-05 con un aparato de adsorción de gas de la razón social Micromeritics para la determinación de la superficie específica según el procedimiento BET (Micromeritics TriStar 3000 V6.03: V6.03 se refiere a la versión del software Win3000). La superficie según BET se determinó mediante adsorción de gases de nitrógeno según el procedimiento volumétrico discontinuo (Norma DIN ISO 9277:2003-05, Cap. 6.3.1). Para ello, se determinaron varios (siete) puntos de medición a presiones relativas P/P0 entre 0,05 y 0,20. La calibración del volumen muerto tuvo lugar mediante He (pureza, al menos 4,6 [99,996 %] de acuerdo con las instrucciones de trabajo, o bien de al menos 4,0 [99,99 %] de acuerdo con la Norma; esto es válido también para N₂). Las muestras se desgasificaron en cada caso durante 1 hora a temperatura ambiente (21°C) y durante 16 horas a 80°C en vacío. La superficie específica se refirió a la muestra desgasificada. La evaluación tuvo lugar mediante determinación multipunto (Norma DIN ISO 9277:2003-05, Cap. 7.2). La temperatura durante la medición ascendió a 77 K.

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

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

El contenido en partículas se determina mediante una determinación de las cenizas/residuo de calcinación según la Norma DIN EN ISO 3451 parte 1 y parte 4.

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

Objeto de la presente invención son también procedimientos para la producción de cuerpos moldeados mediante un procedimiento que trabaja por tandas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa de polvo respectiva mediante la incorporación de energía electromagnética, alcanzándose la selectividad mediante la aplicación de susceptores, inhibidores, absorbedores o mediante máscaras, utilizándose un polvo que contiene partículas compuestas que se representan en su totalidad o en parte con partículas del núcleo revestidas con un polímero precipitado, en donde las partículas del núcleo son partículas del núcleo inorgánicas, exceptuado dióxido de titanio, y en donde las partículas del núcleo inorgánicas presentan un diámetro medio del grano d₅₀ de 1 a 70 µm.

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

Ventajas en el caso de este procedimiento utilizando el polvo de acuerdo con la invención resultan debido a que el polvo ya no se segrega, resultan menos cavidades en la pieza componente, así como a partir de la capacidad de

reciclaje mejor, las piezas componentes presentan una mayor densidad y una calidad uniforme, así como no existe una separación nítida entre zonas fundidas y no fundidas y porque la deformación de las piezas componentes es escasa.

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

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

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

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

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

Otros procedimientos adecuados son aquellos que trabajan con un absorbedor que está contenido en el polvo o que es aplicado mediante procedimientos de chorro de tinta tal como se describe en los documentos DE 10 2004 012 682.8, DE 10 2004 012 683.6 y DE 10 2004 020 452.7.

30 Los cuerpos moldeados que se producen mediante un procedimiento que trabaja por tandas, en el que se funden selectivamente zonas, se distinguen porque presentan al menos un polímero, así como un material de refuerzo, y porque en este caso la densidad de la pieza componente se reduce con respecto a una pieza componente producida a partir de polvo según el estado de la técnica. Además, se reduce la tendencia a la deformación y se alcanza una mejora en el caso de la reproducibilidad de las propiedades mecánicas en el cuerpo moldeado.

35 Los cuerpos moldeados pueden presentar, además, coadyuvante (aquí son válidos los datos como para el polvo polimérico), tales como, p. ej., estabilizadores térmicos, tales como, p. ej., derivados de fenol estéricamente impedidos. Preferiblemente, los cuerpos moldeados presentan menos de 3 % en peso, de manera particularmente preferida de 0,001 a 2 % en peso y de manera muy particularmente preferida de 0,05 a 1 % en peso de coadyuvantes de este tipo, referido a la suma de los polímeros presentes.

40 Sectores de aplicación para estos cuerpos moldeados se han de considerar tanto en el prototipado rápido como en la fabricación rápida. Con esta última se quiere dar a entender absolutamente series pequeñas, es decir, la producción de más de una misma pieza en la que, sin embargo, la producción mediante una herramienta de colada por inyección no es rentable. Ejemplos de ello son piezas para vehículos turismos de alta calidad que solo son fabricados en un número pequeño de unidades, o piezas de recambio para el deporte del motor en las que junto a los números pequeños de piezas juega también un papel el momento de la disponibilidad. Ramas en las que se
45 utilizan las piezas pueden ser la industria aérea y aeroespacial, la técnica médica, la construcción de máquinas, la construcción de automóviles, la industria del deporte, la industria de electrodomésticos, la electroindustria y el estilo de vida.

50 La invención se refiere también al uso del polvo de acuerdo con la invención en un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados mediante un procedimiento que trabaja por tandas, en el que selectivamente se funden zonas de la capa de polvo respectiva mediante la incorporación de energía electromagnética, en donde la selectividad se alcanza mediante la aplicación de susceptores, inhibidores, absorbedores o mediante máscaras, utilizándose al menos un polvo que contiene partículas compuestas que están revestidas, en su totalidad o en parte,

con un polímero precipitado, en donde las partículas del núcleo son partículas del núcleo inorgánicas, exceptuando dióxido de titanio, y en donde las partículas del núcleo inorgánicas presentan un tamaño medio de grano d_{50} de 1 a 70 μm .

5 Los siguientes Ejemplos han de describir el polvo de acuerdo con la invención, así como su uso, sin limitar la invención a los Ejemplos. Los valores de medición de la densidad aparente se determinaron con un sistema de aparatos según la Norma DIN EN ISO 60.

Ejemplos

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

10 400 kg de PA 12 no regulada, producida mediante polimerización hidrolítica, con una viscosidad relativa en solución de 1,62 y un contenido en grupos extremos de 75 mmol/kg de COOH o bien de 69 mmol/kg de NH₂ se calientan hasta 145 °C con 2500 l de etanol, se desnaturalizan con 2-butanona y un contenido de agua de 1 %, en el espacio de 5 horas en una caldera con agitador de 3 m³ (a = 160 cm) y, bajo agitación (agitador de paletas, x = 80 cm, número de revoluciones = 49 rpm) durante 1 hora a esta temperatura. A continuación, la temperatura de la envoltura se reduce a 124 °C y bajo separación por destilación continua del etanol con una tasa de refrigeración de 25 K/h al mismo número de revoluciones del agitador, la temperatura interna se lleva a 125 °C. Desde este punto, en el caso de una tasa de refrigeración igual, la temperatura de la envoltura se mantuvo 2K – 3 K por debajo de la temperatura interna. La temperatura interna se llevó con la misma tasa de refrigeración a 117 °C y luego se mantuvo constante durante 60 minutos. Después se continuó separando por destilación a una tasa de refrigeración de 40 K/h y, de esta forma, la temperatura interna se llevó a 111 °C. A esta temperatura se inició la precipitación, reconocible en el desprendimiento de calor. La velocidad de destilación se aumentó hasta que la temperatura interna no aumentaba por encima de 111,3 °C. Al cabo de 25 minutos descendió la temperatura interna, lo cual indicó el término de la precipitación. Mediante separación por destilación adicional y refrigeración a través de la envoltura, la temperatura de la suspensión se llevó a 45 °C y después la suspensión se trasladó a un secador de paletas. El etanol se separó por destilación a 70 °C/400 mbar y, a continuación, el residuo se continuó secando a 20 mbar/86 °C durante 3 horas.

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

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

30 Ejemplo 2: Precipitación monoetapa de PA12 con partículas (de acuerdo con la invención)

De manera correspondiente al Ejemplo 1, se precipitaron 250 – 375 kg de una PA12 producida mediante polimerización hidrolítica con una viscosidad relativa en disolución (η_{rel}) de 1,62 y un contenido en grupos extremos de 75 mmol/kg de COOH o bien de 66 mmol/kg de NH₂ en presencia de 162,5 – 250 kg de partículas con los datos característicos representados en la Tabla 1:

35

Tabla 1: Datos característicos de las distintas partículas del núcleo utilizadas en el Ejemplo 2:

Partículas	d_{50}
Al ₂ O ₃ (Martoxid® MN/Y 216)	> 10 μm
Al ₂ O ₃ (Martoxid® DN 206)	5-7 μm
Al ₂ O ₃ (Martoxid® MDLS-6)	3-4 μm
Al ₂ O ₃ (Martoxid® MZS-1)	1,5-1,9 μm
Polifosfato de amonio (Exolit® AP 422)	18,33 μm
Fosfinato (Exolit® OP1230)	11 μm

ES 2 788 124 T3

Partículas	d ₅₀
SiO ₂ (Aeroperl® 300/30)	8 µm
Copos de acero fino (copos de acero inoxidable Novamet®)	31 µm
Arena gruesa de aluminio AS081	28 µm

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

temperatura de precipitación: 108 °C

tiempo de precipitación: 150 min

5 número de revoluciones del agitador: 39 a 82 rpm

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

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

RD rpm	SD g/L	d ₅₀ µm	BET m ² /g	EtOH L	PA kg	Partículas del núcleo kg
Exolit® AP 422 en PA12/10.13						
77	419	45	6,3	2500	156 / 156	94
77	425	46	7,2	2500	156 / 156	94
Exolit® AP 422						
39	529	66	7,4	2500	348	43
39	388	61	11,5	2500	261	87
39	319	56	11,9	2500	243,5	104,5
Exolit® OP 1230						
40	340	42,8	10	2500	313	138
40	403	31,8	4,8	2500	313	213
39	135	69	4,1	2500	348	35
39	370	61	3,4	2500	348	104
Aeroperl® 300/30						
44	321	54,7	31,6	2500	375	44
44	336	49	32	2500	375	44
39	272	42	30,2	2500	348	35
39	296	26	58,4	2500	348	105
Martoxid® MN/Y 216						
53	411	67	4,5	2500	375	44
53	422	65,2	3,3	2500	375	44
Martoxid® MN/Y 216						
39	371	67	5,1	2500	348	87
39	407	67	5,6	2500	348	174
82	340	37	10	2500	348	232
39	423	55	5,7	2500	348	348
Martoxid® DN 206						
39	370	56	6	2500	348	174
Martoxid® MDLS-6						
39	388	43	8,1	2500	348	174

ES 2 788 124 T3

Martoxid® MZS-1						
39	321	36	10,1	2500	348	174
Acero fino (Copos de Acero Inoxidable)						
52	312	74	8,3	2500	348	87
52	297	68	8,4	2500	348	150
52	298	63	8,6	2500	348	232
39	327	83	7,3	2500	348	150
65	277	59	10,1	2500	348	150
78	339	66	7,7	2500	348	39
78	352	68	6,4	2500	348	17,5
Arena gruesa de aluminio						
65	381	57	4,6	3480	348	87,5

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

REIVINDICACIONES

- 5 1. Polvo para uso en un procedimiento que trabaja por tandas para la producción de cuerpos moldeados en el que se funden selectivamente zonas de la capa de polvo respectiva, mediante la incorporación de energía electromagnética, que contiene partículas compuestas que se representan por partículas del núcleo revestidas en su totalidad o en parte con un polímero precipitado, en donde las partículas del núcleo son partículas del núcleo inorgánicas, exceptuado dióxido de titanio, y en donde las partículas del núcleo inorgánicas presentan un diámetro medio del grano d_{50} de 1 a 70 μm , caracterizado por que las partículas del núcleo inorgánicas se eligen del grupo de los polifosfatos y fosfinatos.
- 10 2. El polvo según la reivindicación 1, caracterizado por que el revestimiento a base del polímero precipitado presenta un grosor de 1,5 μm o más.
3. El polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que las partículas del núcleo presentan un diámetro medio del grano d_{50} de 1 a 60 μm .
4. El polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las partículas compuestas presentan un diámetro medio del grano d_{50} de 20 a 150 μm .
- 15 5. El polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la relación del diámetro medio del grano d_{50} de las partículas compuestas al diámetro medio del grano d_{50} de las partículas del núcleo asciende a 1,15 hasta 30.
6. El polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la relación referida al peso del polímero a las partículas del núcleo, referido a la totalidad de las partículas compuestas, asciende a 0,1 hasta 30.
- 20 7. El polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el polímero precipitable se elige de poliolefinas, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poliacetato, poliestireno, poliimidas, polisulfonas, poli-(N-metilmetacrilimidias) (PMMI), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(fluoruros de vinilideno) (PVDF), ionómero, polietercetonas, poliarietercetonas, poliamida, copoliamida o mezclas de los mismos, en particular mezclas a base de homopoliamida y copoliamida.
- 25 8. El polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la densidad de las partículas del núcleo es mayor o no más de 20% menor que la densidad del disolvente utilizado para la precipitación del polímero.
9. El polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la densidad de las partículas del núcleo es mayor o no más de 20% menor que la densidad de etanol.
- 30 10. El polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la proporción de las partículas compuestas en el polvo asciende al menos a 50 % en peso.
11. El polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el punto de fusión del polímero durante el primer calentamiento es mayor que en el caso del segundo calentamiento, medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- 35 12. El polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la entalpía de fusión del polímero durante el primer calentamiento es al menos 50% mayor que en el caso del segundo calentamiento, medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- 40 13. Procedimiento para la producción de los polvos, en particular tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que un polímero, bajo la acción de la presión y/o de la temperatura para generar una solución al menos parcial se pone en contacto con un medio que contiene disolvente, el cual disuelve al polímero, en presencia de partículas del núcleo y, a continuación, se precipita el polímero a partir de la al menos solución parcial, y obtención de partículas compuestas que se representan por partículas del núcleo total o parcialmente revestidas con un polímero precipitado, siendo las partículas del núcleo partículas del núcleo inorgánicas, exceptuado dióxido de titanio, y en donde las partículas del núcleo inorgánicas presentan un diámetro medio del grano d_{50} de 1 a 70 μm .
- 45

- 5 14. Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados mediante un procedimiento que trabaja por tandas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa de polvo respectiva mediante la incorporación de energía electromagnética, alcanzándose la selectividad mediante la aplicación de susceptores, inhibidores, absorbedores o mediante máscaras, utilizándose un polvo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, en particular un polvo que contiene partículas compuestas que se representan en su totalidad o en parte con partículas del núcleo revestidas con un polímero precipitado, en donde las partículas del núcleo son partículas del núcleo inorgánicas, exceptuado dióxido de titanio, y en donde las partículas del núcleo inorgánicas presentan un diámetro medio del grano d_{50} de 1 a 70 μm .
- 10 15. Uso de un polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en un procedimiento según la reivindicación 14.
16. Cuerpo moldeado que se ha obtenido mediante el procedimiento según la reivindicación 14, utilizando el polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
17. Polvo, obtenible según un procedimiento según la reivindicación 13.