



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 325 592**

(51) Int. Cl.:

C08G 69/02 (2006.01)

C08J 3/14 (2006.01)

C09D 177/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05729672 .5**

(96) Fecha de presentación : **03.03.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1742986**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **17.01.2007**

(54) Título: **Polvo de polímero que contiene poliamida, utilización en un proceso de conformación y cuerpos conformados producidos a partir de este polvo de polímero.**

(30) Prioridad: **27.04.2004 DE 10 2004 020 453**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.09.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.09.2009

(73) Titular/es: **Evonik Degussa GmbH**
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

(72) Inventor/es: **Monsheimer, Sylvia;**
Baumann, Franz-Erich;
Grebe, Maik y
Lohmar, Jörg

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

DESCRIPCIÓN

Polvo de polímero que contiene poliamida, utilización en un proceso de conformación y cuerpos conformados producidos a partir de este polvo de polímero.

La preparación de prototipos es un problema planteado a menudo en los últimos tiempos. Son particularmente apropiados procesos que están basados en materiales pulverulentos y en los cuales se producen las estructuras deseadas por capas mediante fusión y solidificación selectiva. En el caso de voladizos y destalonados puede renunciarse a las construcciones de soporte, dado que el lecho de polvo que circunda las zonas fundidas ofrece una acción de soporte adecuada. Se suprime asimismo el trabajo subsiguiente de retirada de los soportes. Los procesos son apropiados también para la producción de series pequeñas.

La invención se refiere a un polvo de polímero basado en una poliamida del tipo XY, preferiblemente una poliamida del tipo XY producida por policondensación de di-aminas con ácidos dicarboxílicos, a la utilización de este polvo en procesos de conformación, y a cuerpos conformados, producidos por un proceso que trabaja por capas, con el cual se funden selectivamente zonas de una capa de polvo, con utilización de este polvo. Después de enfriamiento y solidificación de las zonas fundidas previamente capa a capa, el cuerpo conformado puede retirarse del lecho de polvo.

La selectividad de los procesos que progresan por capas puede conseguirse en este caso por ejemplo por medio de susceptores, absorbedores, inhibidores, máscaras, o por aporte enfocado de energía, como por ejemplo por un rayo láser o a través de fibras de vidrio. El aporte de energía se realiza por radiación electromagnética.

En lo que sigue se describen varios procesos, con los cuales a partir del polvo correspondiente a la invención pueden producirse piezas conformadas correspondientes a la invención, sin que la invención deba considerarse limitada a ello.

Un proceso, que es apropiado de modo particularmente satisfactorio para la finalidad de la preparación rápida de prototipos, es la sinterización láser selectiva. En este proceso, se iluminan selectivamente polvos de plástico en una cámara durante un periodo corto con un rayo láser, con lo cual las partículas de polvo que son alcanzadas por el rayo láser se funden. Las partículas fundidas fluyen unas en otras y se solidifican de nuevo rápidamente para dar una masa sólida. Por iluminación repetida de capas aplicadas siempre nuevas, pueden producirse fácil y rápidamente con este proceso cuerpos tridimensionales.

El proceso de la sinterización láser (producción rápida de prototipos) para la producción de cuerpos conformados a partir de polímeros pulverulentos se describe detalladamente en las memorias descriptivas de patente US 6136948 y WO 96/06881 (ambas de DTM Corporation). Para esta aplicación se reivindican una multiplicidad de polímeros y copolímeros, como p.ej. poliacetato, polipropileno, polietileno, ionómeros y poliamida.

Otros procesos muy adecuados son el proceso SIV como se describe en WO 01/38061, o un proceso como el descrito en EP 1015214. Ambos procesos trabajan con un calentamiento infrarrojo superficial para la fusión del polvo. La selectividad de la fusión se consigue en el primero por aplicación de un inhibidor, y en el segundo proceso por una máscara. Un proceso adicional se describe en DE 103 11 438. En éste, la energía necesaria para la fusión es aportada por un generador de microondas y la selectividad se logra por aplicación de un susceptor.

Para los procesos de preparación rápida de prototipos o fabricación rápida mencionados (proceso RP o RM) pueden emplearse sustratos pulverulentos, particularmente polímeros, seleccionados preferiblemente de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliacetal, polipropileno, polietileno, poliestireno, policarbonato, poli-(N-metilmetacrilimida) (PMMI), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), ionómero, poliamida, o mezclas de los mismos.

En WO 95/11006 se describe un polvo de polímero apropiado para la sinterización láser, que en la determinación del comportamiento de fusión por Calorimetría de Barrido Diferencial para una tasa de barrido de 10-20°C/min exhibe un solapamiento nulo de los picos de fusión y recristalización, un grado de cristalinidad determinado asimismo por DSC de 10-90%, y un valor medio numérico del peso molecular Mn de 30.000-500.000, y cuyo cociente Mw/Mn está comprendido en el intervalo de 1 a 5.

El documento DE 197 47 309 describe la utilización de un polvo de poliamida 12 con máximo de fusión elevado y entalpía de fusión asimismo elevada, que se obtiene por precipitación de una poliamida producida previamente por apertura de anillo y policondensación subsiguiente de lauro-lactama. En este caso se trata de una poliamida de tipo X.

En el caso de la transformación por medio de uno de los procesos de conformación arriba descritos es inconveniente que, a fin de evitar el denominado alabeo, la temperatura en el recinto de construcción debe mantenerse lo más uniforme posible a un nivel apenas por debajo del punto de fusión del material polímero. Con alabeo se entiende una deformación de la zona ya fundida, que produce una prominencia al menos parcial fuera del plano. Con ello existe el riesgo de que durante la extensión de la capa de polvo más próxima las zonas que sobresalen se vean desplazadas o incluso arrancadas por completo. Esto tiene como consecuencia para el proceso que la temperatura del recinto de la construcción tiene que mantenerse a un nivel relativamente alto. A fin de lograr una separación nítida de las zonas, en las cuales se aplicó energía electromagnética, respecto a aquéllas que no deben fundirse, es deseable una entalpía de fusión lo más alta posible, que se configura como máximo nítido en la DSC (calorimetría de barrido diferencial según DIN 53765). Asimismo, la conductividad térmica y la radiación térmica desde la zona fundida, que no pueden

impedirse, tiene como consecuencia que el cuerpo conformado se desvíe más o menos acusadamente del contorno teórico. Una entalpía de fusión del polvo lo más alta posible impide la sinterización del lecho de polvo en la zona fundida.

Finalidad de la presente invención fue por tanto poner a disposición un polvo de polímero, que permita la obtención de cuerpos conformados lo más indeformables posible con calidad superficial lo mayor posible. El proceso de transformación es en este caso un proceso que progresa por capas, en el cual se funden selectivamente zonas de la capa de polvo respectiva por medio de energía electromagnética, y se unen después del enfriamiento para dar el cuerpo conformado deseado.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora de acuerdo con las reivindicaciones, que por la utilización de poliamidas específicas pueden producirse por precipitación-cristalización polvos de polímero, a partir de los cuales pueden producirse cuerpos conformados por un proceso que progresa por capas, en el cual se funden selectivamente zonas de la capa de polvo respectiva, que presentan ventajas en lo que respecta a la calidad superficial e indeformabilidad, y en el cual propiedades comparativamente satisfactorias en lo que respecta a transformación y valores de las características mecánicas frente a un polvo de polímero de la técnica anterior, por ejemplo según DE 197 47 309.

Objeto de la presente invención es por tanto un polvo de polímero para la transformación en un proceso que progresa por capas, en el cual se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, y que se caracteriza porque el polvo contiene al menos una poliamida del tipo XY, producida por la policondensación de diaminas y ácidos dicarboxílicos, preferiblemente una poliamida del tipo XY del grupo PA 610, PA 612, PA 613, PA 1010, PA 1012 y PA 1212. De modo particularmente preferible se utiliza una poliamida del tipo XY PA 1010, PA 1012 o PA 1212. En este caso el polvo de polímero correspondiente a la invención exhibe una entalpía de fusión determinada por DSC de al menos 125 J/g y un pico de recristalización de al menos 148°C, preferiblemente una entalpía de fusión de al menos 130 J/g y un pico de recristalización de al menos 150°C, y de modo particularmente preferible una entalpía de fusión de al menos 130 J/g y un pico de recristalización de al menos 155°C.

Son adicionalmente objeto de la presente invención cuerpos conformados, producidos por un proceso que progresa por capas, que funde selectivamente zonas de la capa respectiva, que se caracterizan porque contienen al menos una poliamida del tipo XY, producida a partir de la policondensación de diaminas y ácidos dicarboxílicos, preferiblemente una poliamida del tipo XY del grupo PA 610, PA 612, PA 613, PA 1010, PA 1012 y PA 1212. De modo particularmente preferido, el cuerpo conformado contiene una poliamida del tipo XY del grupo constituido por PA 1010, PA 1012 o PA 1212.

El polvo de polímero correspondiente a la invención presenta la ventaja de que los cuerpos conformados producidos a partir del mismo, por un proceso que progresa por capas, en el cual se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, tienen una indeformabilidad mejor y una calidad superficial mejor en comparación con los cuerpos conformados producidos a partir de polvos de poliamida convencionales.

Los cuerpos conformados producidos a partir de los polvos correspondientes a la invención exhiben en este contexto propiedades mecánicas satisfactorias análogas a las de los cuerpos conformados producidos a partir de polvos convencionales. Asimismo, la susceptibilidad de transformación del polvo correspondiente a la invención es comparable a la de los polvos de poliamida convencionales.

El polvo de polímero correspondiente a la invención se describe a continuación, sin que la invención deba considerarse limitada por ello.

El polvo de polímero correspondiente a la invención para la transformación en un proceso que progresa por capas, en el cual se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, se caracteriza porque el polvo contiene al menos una poliamida XY. En este caso se trata de homopolímeros con la fórmula general:



La nomenclatura de las poliamidas se establece en la especificación ISO 1874-1. Particularmente en el apéndice A se describen la definición y caracterización de las poliamidas alifáticas lineales. Las poliamidas del tipo XY, cuya utilización está de acuerdo con la invención, se obtienen por policondensación de diaminas con ácidos dicarboxílicos. Con x se entiende el número de átomos C en la diamina, y con y el número de átomos C en el ácido dicarboxílico. El polvo preferido contiene tanto diaminas como ácidos dicarboxílicos de naturaleza alifática (lineales). En este contexto encuentran utilización por ejemplo como unidades monómeras fundamentales diaminas de los grupos siguientes: butanodiamina, hexametenodiamina, decanodiamina y 1,12-diaminododecano. Monómeros para los ácidos dicarboxílicos son por ejemplo ácido adípico (ácido hexanodioico, b = 4), ácido azelaico (ácido nonanodioico, b = 7), ácido sebácico (ácido decanodioico, b = 8), ácido dodecanodioico (b = 10), ácido brasílico (b = 11), ácido tetradecanodioico (b = 14), ácido pentadecanodioico (b = 15), y ácido octadecanodioico (b = 18).

El polvo correspondiente a la invención se obtiene por ejemplo por un proceso según DE 29 06 647 B1 o por DE 197 08 146, donde sin embargo se utiliza como material de partida una poliamida del tipo XY. La poliamida se

ES 2 325 592 T3

disuelve en etanol y cristaliza en condiciones determinadas. Opcionalmente se efectúan a continuación un tamizado de protección y clasificación o molienda en frío adicional. El experto puede encontrar fácilmente las condiciones por ensayos orientativos previos.

Sorprendentemente, se ha comprobado que las propiedades ventajosas del polvo de poliamida descritas en DE 197 47 309, a saber una entalpía de fusión alta, pueden ajustarse de modo mucho más ventajoso, cuando se utiliza una poliamida del tipo XY en lugar del tipo X. La diferencia estriba en la posibilidad de poder establecer enlaces de puentes de hidrógeno. Por ejemplo, en el caso de una PA 66 - una poliamida correspondiente a la invención del tipo XY - los grupos carbonamida de las moléculas contiguas están situados siempre enfrentados, por lo que cada grupo funcional puede formar un puente de hidrógeno sin deformación. En comparación con esto, en el caso de PA 6, que es un ejemplo de una poliamida de tipo X, esto es posible solamente con un consumo de energía adicional por deformación de las moléculas. Ello conduce entre otras cosas a que el pico de fusión en el caso de PA 66 (aprox. 260°C) es claramente más alto que en el caso de PA 6 (aprox. 220°C), así como la entalpía de fusión.

Una temperatura de recristalización elevada es asimismo ventajosa, al contrario que en DE 197 47 309 A1, dado que por una parte la ventana de transformación no está contraída - puesto que juegan un papel más importante otros factores - pero por otra parte la susceptibilidad de reciclado del material es claramente mejor. El polvo, que no se ha fundido en un proceso de construcción, puede recuperarse con una tasa de renovación más ventajosa, sin que las propiedades de superficie se resientan por ello, cuando la temperatura de recristalización es elevada. Por tanto, el polvo de polímero correspondiente a la invención exhibe una entalpía de fusión determinada por DSC de al menos 125 J/g y un pico de recristalización de al menos 148°C, preferiblemente una entalpía de fusión de al menos 130 J/g y un pico de recristalización de al menos 150°C, y de modo particularmente preferible una entalpía de fusión de al menos 130 J/g y un pico de recristalización de al menos 155°C. Los diversos parámetros se han determinado por DSC (Calorimetría de Barrido Diferencial) según DIN 53765, o según AN-SAA 0663. Las medidas se realizaron con un DSC 7 de Perkin Elmer, con nitrógeno como gas de barrido y una tasa de calentamiento y tasa de enfriamiento de 20 K/min. El intervalo de medida era desde -90 a +250°C.

La viscosidad de la solución en solución en m-cresol al 0,5% según DIN 53727 es en el caso de los polvos de polímero correspondientes a la invención preferiblemente 1,4 a 2,1, de modo particularmente preferible 1,5 a 1,9, y de modo muy particularmente preferible entre 1,6 y 1,7.

El polvo de polímero correspondiente a la invención contiene preferiblemente polvo de poliamida del tipo XY con un granulometría media de 10 a 250 μm , preferiblemente de 45 a 150 μm y de modo particularmente preferible de 50 a 125 μm .

Los granulados de partida para la transformación en los polvos correspondientes a la invención son vendidos comercialmente por ejemplo por Degussa, Marl, Alemania, (poliamida 612, nombres comerciales Vestamid Serie D) o por EMS Chemie, Donat, Suiza (Technyl D, poliamida 610).

El polvo de polímero correspondiente a la invención puede contener adicionalmente adyuvantes y/o cargas y/u otros pigmentos orgánicos o inorgánicos. Tales adyuvantes pueden ser p.ej. adyuvantes de fluidez, como p.ej. sílices precipitadas y/o pirogénicas. Sílices precipitadas son vendidas por ejemplo bajo el nombre de producto Aerosil, con diferentes especificaciones, por Degussa AG. Preferiblemente, el polvo de polímero correspondiente a la invención contiene menos de 3% en peso, preferiblemente de 0,001 a 2% en peso y de modo muy particularmente preferible de 0,05 a 1% en peso de tales adyuvantes, referido a la suma de los polímeros presentes. Las cargas pueden ser p.ej. partículas de vidrio, metálicas o cerámicas, como p.ej. bolas de vidrio, bolas de acero o granalla metálica o pigmentos extraños, como p.ej. óxidos de metales de transición. Los pigmentos pueden ser por ejemplo partículas de dióxido de titanio basadas en rutilo o anatasa, o partículas de negro de carbono.

Las partículas de carga exhiben en este contexto preferiblemente una granulometría media menor o aproximadamente igual que las partículas de la poliamida. Preferiblemente, la granulometría media d_{50} de las cargas no debería sobrepasar la granulometría media d_{50} de las poliamidas en más que 20%, no debiendo sobrepasarla preferiblemente en más de 15% y no debiendo hacerlo de modo muy particularmente preferible en más que 5%. La granulometría está limitada particularmente por la altura de construcción permisible o por el espesor de capa en la instalación de producción rápida de prototipos/fabricación rápida.

Preferiblemente, el polvo de polímero correspondiente a la invención contiene menos de 75% en peso, preferiblemente de 0,001 a 70% en peso, de modo particularmente preferible desde 0,05 a 50% en peso y de modo muy particularmente preferible desde 0,5 a 25% en peso de tales cargas, referido a la suma de las poliamidas presentes.

En el caso de que se sobrepasen los límites máximos indicados para adyuvantes y/o cargas, puede llegarse, dependiendo de la carga o del adyuvante empleado a deterioros claros de las propiedades mecánicas de los cuerpos conformados que se producen con tales polvos de polímero.

Es asimismo posible mezclar polvos de polímero convencionales con los polvos de polímero correspondientes a la invención. De este modo pueden producirse polvos de polímero con una combinación adicional de propiedades de superficie. El proceso para la producción de tales mezclas puede deducirse p.ej. del documento DE 34 41 708.

Para la mejora de la fluidez de la masa fundida en la producción de los cuerpos conformados puede añadirse al polvo de poliamida precipitado un agente de nivelación como por ejemplo jabones metálicos, preferiblemente sales alcalinas o alcalinotérreas de los ácidos alcanomonocarboxílicos o ácidos dímeros tomados como base. Las partículas de jabón metálico pueden incorporarse en las partículas de polímero, pero pueden estar presentes también mezclas de partículas de jabón metálico y partículas de polímero finamente divididas.

Los jabones metálicos se emplean en cantidades de 0,01 a 30% en peso, preferiblemente 0,5 a 15% en peso, referidas a la suma de las poliamidas presentes en el polvo. Preferiblemente se emplean como jabones metálicos las sales de sodio o calcio de los ácidos alcanomonocarboxílicos o ácidos dímeros tomados como base. Ejemplos de productos disponibles comercialmente son Licomont NaV 101 o Licomont CaV 102 de la firma Clariant.

Para la mejora de la susceptibilidad de transformación o para la modificación adicional del polvo de polímero, pueden añadirse a éste pigmentos inorgánicos extraños, como p.ej. óxidos de metales de transición, estabilizadores, como p.ej. fenoles, particularmente fenoles impedidos estéricamente, adyuvantes de nivelación y de fluidez, como p.ej. sílices pirogénicas y partículas de cargas. Preferiblemente, referido al peso total de polímeros en el polvo de polímero, se añadirá a los polímeros tanta cantidad de estos materiales, que se mantengan las concentraciones de cargas y/o adyuvantes indicadas para el polvo de polímero correspondiente a la invención.

Objeto de la presente invención son también procesos para la producción de cuerpos conformados por procesos que progresan por capas, en los cuales se funden selectivamente zonas, en las cuales polvos de polímero correspondientes a la invención, que se caracterizan porque contienen al menos una poliamida del tipo XY, producida por policondensación de diaminas y ácidos dicarboxílicos, preferiblemente una poliamida del tipo XY correspondiente al grupo constituido por PA 66, PA 610, PA 612, PA 1010, PA 1012 y PA 1212 y PA 613. De modo particularmente preferido, los cuerpos conformados correspondientes a la invención contienen una poliamida del tipo XY PA 1010, PA 1012 o PA 1212. Las poliamidas de tipo XY, cuya utilización está de acuerdo con la invención, se obtienen por policondensación de diaminas con ácidos dicarboxílicos. Con x se entiende el número de átomos C en la diamina, y con y el número de átomos C en el ácido dicarboxílico. El polvo preferido contiene tanto diaminas como ácidos dicarboxílicos de naturaleza alifática (lineales). En este contexto encuentran aplicación por ejemplo como unidades monómeras fundamentales diaminas del grupo siguiente: butanodiamina, hexametenodiamina, decanodiamina y 1,12-diaminododecano. Monómeros para los ácidos dicarboxílicos son por ejemplo ácido adipico (ácido hexanodioico, b = 4), ácido azelaico (ácido nonanodioico b = 7), ácido sebácico (ácido decanodioico, b = 8), ácido dodecanodioico (b = 10), ácido brasílico (b = 11), ácido tetradecanodioico (b = 14), ácido pentadecanodioico (b = 15), y ácido octadecanodioico (b = 18).

La energía se aporta por radiación electromagnética, y la selectividad es aportada por ejemplo por máscaras, aplicación de inhibidores, absorbedores, susceptores, o bien por un enfoque de la radiación. Después del enfriamiento de todas las capas puede retirarse el cuerpo conformado correspondiente a la invención.

Los ejemplos siguientes sirven como ilustración de tales procesos, sin que la invención deba considerarse limitada a ellos.

Los procesos de sinterización láser se conocen desde hace mucho tiempo y están basados en la sinterización selectiva de partículas de polímero, donde capas de partículas de polímero se exponen brevemente a una luz láser y con ello las partículas de polímero que se expusieron a la luz láser, se unen unas a otras. Por la sinterización sucesiva de capas de partículas de polímero se producen objetos tridimensionales. Particularidades para el proceso de la sinterización láser selectiva pueden deducirse p.ej. de los documentos US 6.136.948 y WO 96/06881.

Otros procesos muy adecuados son el proceso SIV como se describe en WO 01/38061, o un proceso como el descrito en EP 1015214. Ambos procesos operan con un calentamiento infrarrojo superficial para la fusión del polvo. La selectividad de la fusión se logra en el primer proceso por aplicación de un inhibidor, y en el segundo por una máscara. Un proceso adicional se describe en DE 103 11 438. En éste, la energía necesaria para la fusión es aportada por un generador de microondas, y la selectividad se logra por aplicación de un susceptor.

Los cuerpos conformados correspondientes a la invención, que se producen por un proceso que progresa por capas, en el cual se funden selectivamente zonas, se caracterizan porque los mismos contienen al menos una poliamida del tipo XY, producida por policondensación de diaminas y ácidos dicarboxílicos, preferiblemente una poliamida del tipo XY del grupo constituido por PA 66, PA 610, PA 612, PA 613, PA 1010, PA 1012 y PA 1212. De modo particularmente preferido, los cuerpos conformados correspondientes a la invención contienen una poliamida del tipo XY PA 1010, PA 1012 o PA 1212. Las poliamidas del tipo XY, cuya utilización está de acuerdo con la invención, se obtienen por policondensación de diaminas con ácidos dicarboxílicos. Con x se entiende el número de átomos C en la diamina, y con y el número de átomos C en el ácido dicarboxílico. El polvo preferido contiene tanto diaminas como ácidos dicarboxílicos de naturaleza alifática (lineales). En este contexto encuentran utilización por ejemplo como unidades monómeros fundamentales diaminas del grupo siguiente: butanodiamina, hexametenodiamina, decanodiamina y 1,12-diaminododecano. Monómeros de los ácidos dicarboxílicos son por ejemplo ácido adipico (ácido hexanodioico, b = 4), ácido azelaico (ácido nonanodioico, b = 7), ácido sebácico (ácido decanodioico, b = 8), ácido dodecanodioico (b = 10), ácido brasílico (b = 11), ácido tetradecanodioico (b = 14), ácido pentadecanodioico (b = 15), y ácido octadecanodioico (b = 18).

Los cuerpos conformados pueden contener adicionalmente cargas y/o adyuvantes, como p.ej. estabilizadores térmicos tales como p.ej. derivados fenólicos estéricamente impedidos. Las cargas pueden ser, p.ej. partículas de vidrio

ES 2 325 592 T3

- o cerámicas, así como partículas metálicas, como por ejemplo bolas de hierro, o bolas huecas adecuadas. Preferiblemente, los cuerpos conformados correspondientes a la invención contienen partículas de vidrio, de modo muy particularmente preferible bolas de vidrio. Preferiblemente, los cuerpos conformados correspondientes a la invención contienen menos de 3% en peso, preferiblemente de 0,001 a 2% en peso, y de modo muy particularmente preferible de 0,05 a 1% en peso de tales adyuvantes, referido a la suma de los polímeros presentes. Asimismo, los cuerpos conformados correspondientes a la invención contienen menos de 75% en peso, preferiblemente de 0,001 a 70% en peso, de modo particularmente preferido desde 0,05 a 50% en peso y de modo muy particularmente preferido desde 0,5 a 25% en peso de tales cargas referido a la suma de los polímeros presentes.
- Los ejemplos que siguen describirán el polvo de polímero correspondiente a la invención, así como su utilización, sin que la invención se limite a los mismos.

Los valores de medida de la difracción láser se obtuvieron con el instrumento Malvern Mastersizer S, Ver. 2.18.

Ejemplo 1

Precipitación de poliamida 12 (PA 12) (no correspondiente a la invención)

- 400 kg de PA 12 desordenada, producida por polimerización hidrolítica con una viscosidad relativa en solución de 1,62 y un contenido de grupos terminales de 75 mmol/kg COOH o 69 mmol/kg NH₂ se llevan a 145°C con 2500 l de etanol (desnaturalizado con 2-butanona y 1% de contenido de agua), en el transcurso de 5 horas en una caldera con agitador de 3 m³ (a = 160 cm) y se dejan en agitación (agitador de paletas, x = 80 cm, velocidad de rotación = 49 rpm) durante 1 hora a esta temperatura. A continuación, se reduce la temperatura de la camisa a 124°C y se lleva con destilación continua del etanol la temperatura interna a 125°C con una velocidad de enfriamiento de 25 K/h y con la misma velocidad de rotación del agitador. De ahora en adelante, y con la misma tasa de enfriamiento se mantiene la temperatura de la camisa 2K-3K por debajo de la temperatura interior. La temperatura interior se lleva a 117°C con la misma tasa de enfriamiento y se mantiene luego constante durante 60 minutos. Después de ello se destila adicionalmente a una tasa de enfriamiento de 40 K/h y de este modo se lleva la temperatura interior a 111°C. A esta temperatura tiene lugar la precipitación, reconocible por el desprendimiento de calor. La velocidad de destilación aumenta de tal manera que la temperatura interior no sobrepase 111,3°C. Después de 25 minutos, disminuye la temperatura interior, lo que indica el final de la precipitación. Por destilación y enfriamiento adicionales a través de la camisa se lleva la temperatura de la suspensión a 45°C y la suspensión se trasvasa luego a un secador de paletas. El etanol se destila a 70°C/400 mbar y el residuo se somete seguidamente a post-secado a 20 mbar/86°C durante 3 horas.

Se obtiene una PA 12 precipitada con un diámetro medio de grano de 55 µm. La densidad aparente era 435 g/l.

- Análogamente al procedimiento indicado en el Ejemplo 1 o según DE 197 08 146 se produce un polvo a partir de PA 1012, PA 1010, PA 612 y PA 613.

Ejemplo 2

- Precipitación de PA 1010 en un solo paso (de acuerdo con la invención)*

Se precipitan de acuerdo con el Ejemplo 1 400 kg de un espécimen de PA 1010 obtenido por policondensación de 1,10-decanodiamina y ácido sebácico con las características físicas siguientes: $\eta_{\text{rel}} = 1,84$, [COOH] = 62 mmol/kg, [NH₂] = 55 mmol/kg.

Las condiciones de precipitación se modifican con respecto al Ejemplo 1 de la manera siguiente:

Temperatura de precipitación: 120°C, tiempo de precipitación: 2 horas, velocidad de rotación del agitador: 90 rpm.

Densidad aparente: 417 g/l.

Análisis de tamizado:	<32 µm:	6,0% peso
	<45 µm:	8,5% peso
	<63 µm:	23,5% peso
	<100 µm:	96,1% peso
	<160 µm:	99,7% peso
	<200 µm:	99,9% peso
	<250 µm:	100,0% peso

ES 2 325 592 T3

Ejemplo 3

Precipitación de PA 1012 en un solo paso (de acuerdo con la invención)

5 Se precipitan conforme al Ejemplo 1 400 kg de un espécimen granulado de PA 1012 obtenido por policondensación de 1,10-decanodiamina y ácido dodecanodioico con los datos siguientes: $\eta_{rel} = 1,76$, $[COOH] = 46$ mmol/kg, $[NH_2] = 65$ mmol/kg.

Las condiciones de precipitación se modifican de la manera siguiente respecto al Ejemplo 1:

10 Temperatura de disolución 155°C, temperatura de precipitación: 123°C, tiempo de precipitación: 40 minutos, velocidad de rotación del agitador: 110 rpm.

Densidad aparente: 510 g/l.

15

Análisis de tamizado:	<32 μm :	0,2% en peso
	<100 μm :	44,0% en peso
	<250 μm :	99,8% en peso

20

25

Ejemplo 4

Precipitación de PA 1012 en un solo paso (de acuerdo con la invención)

30 Se repite el Ejemplo 3 con las modificaciones siguientes:

Temperatura de precipitación: 125°C, tiempo de precipitación: 60 minutos.

35 Densidad aparente: 480 g/l.

Análisis de tamizado:	<32 μm :	0,1% en peso
	<100 μm :	72,8% en peso
	<250 μm :	99,7% en peso

40

45

Ejemplo 5

Precipitación de PA 1012 en un solo paso (de acuerdo con la invención)

50 Se repite el Ejemplo 4 con las modificaciones siguientes:

Temperatura de precipitación: 128°C, tiempo de precipitación: 90 minutos.

55 Densidad aparente: 320 g/l.

Análisis de tamizado:	<32 μm :	0,5% en peso
	<100 μm :	98,5% en peso
	<250 μm :	99,6% en peso

60

65

ES 2 325 592 T3

Ejemplo 6

Precipitación de PA 1212 en un solo paso (de acuerdo con la invención)

5 Se precipitan conforme al Ejemplo 1 400 kg de un espécimen granulado de PA 1212 obtenido por policondensación de 1,10-decanodiamina y ácido 1,12-dodecanodioico con los datos siguientes: $\eta_{rel} = 1,80$, $[COOH] = 3 \text{ mmol/kg}$, $[NH_2] = 107 \text{ mmol/kg}$.

Las condiciones de precipitación se modifican de la manera siguiente respecto al Ejemplo 1:

10 Temperatura de disolución: 155°C, temperatura de precipitación: 117°C, tiempo de precipitación: 60 minutos, velocidad de rotación del agitador: 100 rpm.

Densidad aparente: 450 g/l.

15
Análisis de tamizado: <32 μm : 0,5% en peso
20 <100 μm : 54,0% en peso
<250 μm : 99,7% en peso

25 Ejemplo 7

Precipitación de PA 1010 en dos pasos (de acuerdo con la invención)

30 400 kg de un espécimen de PA 1010 desordenada obtenida por policondensación de 1,10-decanodiamina y ácido sebáico - con los valores característicos siguientes: $\eta_{rel} = 1,84$, $[COOH] = 62 \text{ mmol/kg}$, $[NH_2] = 55 \text{ mmol/kg}$ - se llevan con 2500 l de etanol, desnaturalizado con 2-butanona y 1% de contenido de agua, en el transcurso de 5 horas en una caldera de 3 m³ provista de agitador (a = 160 cm) a 155°C y se dejan en agitación (agitador de paletas, d = 80 cm, velocidad de rotación = 90 rpm) durante 1 hora a esta temperatura. A continuación se reduce la temperatura de la
35 camisa a 135°C y se lleva la temperatura interior a 138°C con destilación continua del etanol a una tasa de enfriamiento de 25 K/h con la misma velocidad de rotación del agitador. De ahora en adelante se mantiene la temperatura de la camisa 2K-3K por debajo de la temperatura interior con la misma tasa de enfriamiento. Se lleva la temperatura interior con la misma tasa de enfriamiento a 128°C y se mantiene luego constante durante 60 minutos. Después de ello se destila adicionalmente con una tasa de enfriamiento de 40 K/h y se lleva de este modo la temperatura interior
40 a 120°C. A esta temperatura tiene lugar la precipitación, reconocible por el desprendimiento de calor. La velocidad de destilación se aumenta de tal manera que la temperatura interior no sobrepase 121,3°C. Después de 25 minutos desciende la temperatura interior, lo que indica el final de la precipitación. Se deja la temperatura interior durante 35 minutos a 120°C. Por destilación y enfriamiento ulterior a través de la camisa se lleva la temperatura de la suspensión a 75°C y se trasvasa luego la suspensión a un secador de paletas. El etanol se destila a 70°C/400 mbar y el residuo se
45 somete seguidamente a post-secado a 20 mbar/86°C durante 3 horas.

Densidad aparente: 440 g/l.

50 Análisis de tamizado: <32 μm : 4,2% en peso
<63 μm : 28,6% en peso
55 <100 μm : 86,1% en peso
<160 μm : 99,7% en peso
<250 μm : 100,0% en peso

60 Ejemplo 8

Precipitación de PA 1012 en dos pasos (de acuerdo con la invención)

65 Se precipitan de acuerdo con el Ejemplo 7 400 kg de un espécimen granulado de PA 1012 obtenido por policondensación de 1,10-decanodiamina y ácido dodecanodioico con los datos siguientes: $\eta_{rel} = 1,76$, $[COOH] = 46 \text{ mmol/kg}$, $[NH_2] = 65 \text{ mmol/kg}$ (como en el Ejemplo 3).

ES 2 325 592 T3

Las condiciones de precipitación se modifican con respecto al Ejemplo 17 de la manera siguiente:

Temperatura de disolución: 155°C, temperatura de formación de núcleos de cristalización: 141°C, temperatura de precipitación 123°C, tiempo de precipitación: 40 minutos, velocidad de rotación del agitador: 110 rpm.

Densidad aparente: 530 g/l.

Análisis de tamizado: <32 μm : 1,3% en peso
<100 μm : 34,1% en peso
<250 μm : 99,7% en peso

Ejemplo 9

Precipitación de PA 1012 en dos pasos (de acuerdo con la invención)

Se repite el Ejemplo 7 con las modificaciones siguientes:

Tiempo de formación de núcleos de cristalización: 90 minutos.

Densidad aparente: 530 g/l.

Análisis de tamizado: <32 μm : 0,8% en peso
<100 μm : 32,2% en peso
<250 μm : 99,8% en peso

Ejemplo 10

Precipitación de PA 1012 en dos pasos

Se repite el Ejemplo 7 con las modificaciones siguientes:

Tiempo de formación de núcleos de cristalización: 120 minutos.

Densidad aparente: 530 g/l.

Análisis de tamizado: <32 μm : 0,3% en peso
<100 μm : 28,4% en peso
<250 μm : 99,8% en peso

Ejemplo 11

Precipitación de PA 1212 en dos pasos (de acuerdo con la invención)

Se precipitan de acuerdo con el Ejemplo 7 400 kg de un espécimen granulado de PA 1212 obtenido por poli-condensación de 1,10-decanodiamina y ácido 1,12-dodecanodioico con los datos siguientes: $\eta_{\text{rel}} = 1,80$, $[\text{COOH}] = 3$ mmol/kg, $[\text{NH}_2] = 107$ mmol/kg.

ES 2 325 592 T3

Las condiciones de precipitación se modifican con respecto al Ejemplo 1 de la manera siguiente:

Temperatura de disolución: 155°C, temperatura de formación de núcleos de cristalización: 123°C, tiempo de formación de núcleos de cristalización: 60 minutos.

Temperatura de precipitación: 117°C, tiempo de precipitación: 60 minutos, velocidad de rotación del agitador: 110 rpm.

Densidad aparente: 480 g/l.

Análisis de tamizado:	<32 μm :	1,3% en peso
	<100 μm :	56,6% en peso
	<250 μm :	99,8% en peso

Ejemplo 12

Precipitación de PA 613 en dos pasos (de acuerdo con la invención)

Se repite el Ejemplo 7 con empleo de una PA 613 obtenida por policondensación de hexametenodiamina y ácido brasílico - viscosidad en solución $\eta_{\text{rel}} = 1,83$, $[\text{COOH}] = 17 \text{ mmol/kg}$, $[\text{NH}_2] = 95 \text{ mmol/kg}$ - con las modificaciones siguientes:

Temperatura de disolución: 152°C, temperatura de formación de núcleos de cristalización: 125°C, tiempo de formación de núcleos de cristalización: 45 minutos, temperatura de precipitación: 114°C, tiempo de precipitación: 120 minutos, velocidad de rotación del agitador: 110 rpm.

Densidad aparente: 380 g/l, BET = 11,19 m²/g.

Difracción láser:	D10:	75 μm
	D50:	78 μm
	D90:	109 μm

Ejemplo 13

Precipitación de PA 613 en un solo paso (de acuerdo con la invención)

Se repite el Ejemplo 1 con empleo de una PA 613 obtenida por policondensación de hexametenodiamina y ácido brasílico - viscosidad en solución $\eta_{\text{rel}} = 1,65$, $[\text{COOH}] = 33 \text{ mmol/kg}$, $[\text{NH}_2] = 130 \text{ mmol/kg}$ - con las modificaciones siguientes:

Temperatura de disolución: 152°C, temperatura de precipitación: 119°C, tiempo de precipitación: 150 minutos, velocidad de rotación del agitador: 110 rpm.

Densidad aparente: 426 g/l, BET = 7,63 m²/g.

Difracción láser:	D10:	50 μm
	D50:	89 μm
	D90:	132 μm

ES 2 325 592 T3

	Entalpía de fusión [J/g]	Pico de recristalización [°C]
PA 12 no correspondiente a la invención del Ej. 1 (Precipitación-cristalización)	112	141
PA 12 polimerizada hidrolíticamente (Vestamid de Degussa: No correspondiente con la invención	71	141
PA 11 polimerizada hidrolíticamente (Rilsan de Elf Atochem S.A.) No correspondiente a la invención	87	157
PA 1012 producida de acuerdo con DE 29 06 647 B1 De acuerdo con la invención	152	155
PA 613 producida de acuerdo con DE 29 06 147 B1 De acuerdo con la invención	130	172
	Entalpía de fusión [J/g]	Pico de recristalización [°C]
PA 1010 producida de acuerdo con DE 29 06 147 B1 de acuerdo con la invención	146	165
PA 612 producida de acuerdo con DE 29 06 147 B1 de acuerdo con la invención	131	185
	132	150

Con ayuda de los ejemplos puede apreciarse fácilmente que los polvos de poliamida correspondientes a la invención exhiben una entalpía de fusión claramente más alta y asimismo una temperatura de recristalización más alta que los polvos de polímero convencionales. Por consiguiente, pueden producirse construcciones con mayor calidad superficial, dado que se adhiere menos polvo a las zonas fundidas. La susceptibilidad de reciclo del polvo correspondiente a la invención es por tanto mejor comparada con los polvos de poliamida convencionales.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de cuerpos conformados por un proceso que progresa por capas, en el cual zonas de la capa de polvo de polímero respectiva se funden selectivamente por aporte de energía electromagnética,
caracterizado porque,
el polvo contiene al menos una homopoliamida, producida por policondensación de diaminas y ácidos dicarboxílicos, con una entalpía de fusión de al menos 125 J/g y una temperatura de recristalización de al menos 148°C.
2. Proceso según la reivindicación 1,
caracterizado porque,
el polvo contiene al menos una homopoliamida, producida por policondensación de diaminas y ácidos dicarboxílicos, con una entalpía de fusión de al menos 130 J/g y una temperatura de recristalización de al menos 150°C.
3. Proceso según la reivindicación 1,
caracterizado porque,
el polvo contiene al menos una homopoliamida, producida por policondensación de diaminas y ácidos dicarboxílicos, con una entalpía de fusión de al menos 130 J/g y una temperatura de recristalización de al menos 155°C.
4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado porque,
en el proceso, se funden selectivamente zonas de la capa de polvo respectiva por aporte de energía electromagnética, lográndose la selectividad por aplicación de susceptores, inhibidores, absorbedores o por medio de máscaras.
5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado porque,
durante el proceso se funden selectivamente zonas de la capa de polvo respectiva por aporte de energía electromagnética, lográndose la selectividad por el enfoque de un rayo láser.
6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado porque,
el polvo contiene al menos una homopoliamida, producida por policondensación de una diamina del grupo butanodiamina, hexametilenodiamina, decanodiamina, 1,12-diaminododecano, y un ácido dicarboxílico del grupo ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido brásílico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, y ácido octadecanodioico.
7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado porque,
el polvo contiene al menos una homopoliamida, producida por policondensación de decanodiamina y ácido sebácico (PA 1010).
8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado porque,
el polvo contiene al menos una homopoliamida, producida por policondensación de decanodiamina y ácido dodecanodioico (PA 1012).
9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado porque,
el polvo contiene al menos una homopoliamida, producida por policondensación de hexametilenodiamina y ácido dodecanodioico (PA 612).

ES 2 325 592 T3

10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

el polvo contiene al menos una homopoliamida, producida por policondensación de hexametenodiamina y ácido sebácico (PA 610).

11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

el polvo contiene al menos una homopoliamida, producida por policondensación de 1,12-diaminododecano y ácido dodecanodioico (PA 1212).

12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

el polvo contiene al menos una homopoliamida, producida por policondensación de hexametenodiamina y ácido brasílico (PA 613).

13. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

el polvo de poliamida se ha obtenido por precipitación-cristalización.

14. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

el polvo de poliamida tiene una entalpía de fusión de al menos 130 J/g.

15. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

el polvo de poliamida tiene una entalpía de fusión de al menos 135 J/g.

16. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

el polvo de poliamida tiene una entalpía de fusión de al menos 140 J/g.

17. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

el polvo de poliamida tiene una temperatura de recristalización de al menos 150°C.

18. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

el polvo de poliamida tiene una temperatura de recristalización de al menos 155°C.

19. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

el polvo de poliamida tiene una viscosidad en solución comprendida entre 1,4 y 2,1.

20. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

el polvo de poliamida tiene una viscosidad en solución comprendida entre 1,5 y 1,9.

ES 2 325 592 T3

21. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

el polvo de poliamida tiene una viscosidad en solución comprendida entre 1,6 y 1,7.

22. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

el polvo de poliamida tiene una granulometría media comprendida entre 10 y 250 μm .

23. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

el polvo de poliamida tiene una granulometría media comprendida entre 45 y 150 μm .

24. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

el polvo de poliamida tiene una granulometría media comprendida entre 50 y 125 μm .

25. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

se emplean adyuvantes y/o cargas.

26. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

como adyuvante se emplean adyuvantes de fluidez.

27. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

como carga se emplean partículas de vidrio.

28. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

como adyuvante se emplean jabones metálicos.

29. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

se emplean pigmentos orgánicos y/o inorgánicos.

30. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

se emplea negro de carbono.

31. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

se emplea dióxido de titanio.

32. Cuerpo conformado, producido por un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 31.

33. Cuerpo conformado según la reivindicación 32,

caracterizado porque,

contiene al menos una homopoliamida, producida por policondensación de una diamina del grupo butanodiamina, hexametenodiamina, decanodiamina, y 1,12-diaminododecano, y un ácido dicarboxílico del grupo ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido brásílico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, y ácido octadecanodioico.

34. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

contiene al menos una homopoliamida, producida por policondensación de decanodiamina y ácido sebácico (PA 1010).

35. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

contiene al menos una homopoliamida, producida por policondensación de decanodiamina y ácido dodecanodioico (PA 1012).

36. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

contiene al menos una homopoliamida, producida por policondensación de hexametenodiamina y ácido dodecanodioico (PA 612).

37. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

contiene al menos una homopoliamida, producida por policondensación de hexametenodiamina y ácido sebácico (PA 610).

38. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

contiene al menos una homopoliamida, producida por policondensación de 1,12-diaminododecano y ácido dodecanodioico (PA 1212).

39. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

contiene al menos una homopoliamida, producida por policondensación de hexametenodiamina y ácido brásílico (PA 613).

40. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

contiene polvo de poliamida, que se ha obtenido por precipitación-cristalización.

41. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

contiene una homopoliamida con una viscosidad en solución comprendida entre 1,4 y 2,1.

42. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

contiene una homopoliamida con una viscosidad en solución comprendida entre 1,5 y 1,9.

ES 2 325 592 T3

43. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

5 contiene una homopoliamida con una viscosidad en solución comprendida entre 1,6 y 1,7.

44. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

10 contiene adyuvantes y/o cargas.

45. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

15 **caracterizado** porque,

contiene como adyuvante adyuvantes de fluidez.

46. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

20 **caracterizado** porque,

contiene como carga partículas de vidrio.

25 47. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

contiene como adyuvante jabones metálicos.

30 48. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

35 contiene pigmentos orgánicos y/o inorgánicos.

49. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque,

40 contiene negro de carbono.

50. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

45 **caracterizado** porque,

contiene dióxido de titanio.

50

55

60

65