

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Februar 2005 (03.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/010087 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08K 3/00**, (74) Gemeinsamer Vertreter: **DEGUSSA AG**; Intellectual Property Management, PATENTE u. MARKEN, Bau 1042/PB 15, 45764 Marl (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/051009
- (22) Internationales Anmeldedatum:
3. Juni 2004 (03.06.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
103 33 936.1 25. Juli 2003 (25.07.2003) DE
10 2004 001 324.1 8. Januar 2004 (08.01.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **DEGUSSA AG** [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MONSHEIMER, Sylvia** [DE/DE]; Tannenberger Weg 47, 45721 Haltern am See (DE). **GREBE, Maik** [DE/DE]; Baldurstrasse 24, 44805 Bochum (DE). **BAUMANN, Franz-Erich** [DE/DE]; Reitacker 17, 48249 Dülmen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POWDERY COMPOSITION OF A POLYMER AND A FLAMEPROOFING AGENT CONTAINING AMMONIUM POLYPHOSPHATE, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND MOULDED BODY PRODUCED FROM SAID POWDER

(54) Bezeichnung: PULVERFÖRMIGE KOMPOSITION VON POLYMER UND AMMONIUMPOLYPHOSPHATHALTIGEM FLAMMSCHUTZMITTEL, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND FORMKÖRPER, HERGESTELLT AUS DIESSEM PULVER

(57) Abstract: The invention relates to a powder containing a polymer and a flameproofing agent based on ammonium polyphosphate, to the use of said powder for the layered production of moulded bodies, and to moulded bodies produced from said powder. The moulded bodies produced by the inventive powder have significant advantages in terms of the flammability thereof in relation to conventional products, enabling, for example, the use thereof in aeroplanes. Furthermore, moulded bodies produced from the inventive powder have improved mechanical properties compared to moulded bodies based on conventional powders, especially in terms of the elasticity module and the tensile strength thereof. The density of such moulded bodies approaches that of injection-moulded bodies.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Pulver, welches zusätzlich zu einem Polymer ein Flammenschutzmittel basierend auf Ammoniumpolyphosphat, aufweist, die Verwendung dieses Pulvers zur schichtweisen Herstellung von Formkörpern sowie Formkörper, hergestellt aus diesem Pulver. Die mit dem erfindungsgemässen Pulver gebauten Formkörper zeigen gegenüber herkömmlichen Produkten bezüglich ihrer Entflammbarkeit deutliche Vorteile, was beispielsweise den Einsatz in Flugzeugen erlaubt. Zudem weisen Formkörper, hergestellt aus erfindungsgemäsem Pulver, auch verbesserte mechanische Eigenschaften gegenüber Formkörpern auf Basis von herkömmlichen Pulvern auf, insbesondere beim Elastizitätsmodul und bei der Zugfestigkeit. Zudem weisen solche Formkörper auch eine den Spritzgussformkörpern nahekommende Dichte auf.

WO 2005/010087 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Pulverförmige Komposition von Polymer und ammoniumpolyphosphathaltigem Flammenschutzmittel, Verfahren zu dessen Herstellung und Formkörper, hergestellt aus diesem Pulver

- 5 Die Erfindung betrifft ein Polymerpulver, welches zumindest ein Polymer und zumindest ein ammoniumpolyphosphathaltiges Flammenschutzmittel aufweist, ein Verfahren zur Herstellung dieses Pulvers sowie Formkörper, hergestellt durch schichtweise Auftragung und Verschmelzung dieses Pulvers.
- 10 Die zügige Bereitstellung von Prototypen ist eine in der jüngsten Zeit häufig gestellte Aufgabe. Dabei sind aufgrund ihrer Flexibilität besonders die Verfahren im Fokus, die ein pulverförmiges Material schichtweise auftragen und selektiv schmelzen oder verbinden.

- Ein Verfahren, welches besonders gut für den Zweck des Rapid Prototypings geeignet ist, ist das selektive Laser-Sintern. Bei diesem Verfahren werden Kunststoffpulver in einer Kammer selektiv kurz mit einem Laserstrahl belichtet, wodurch die Pulver-Partikel, die von dem Laserstrahl getroffen werden, schmelzen. Die geschmolzenen Partikel verlaufen ineinander und erstarren schnell wieder zu einer festen Masse. Durch wiederholtes Belichten von immer neu aufgetragenen Schichten können mit diesem Verfahren dreidimensionale Körper auch
- 15 komplexer Geometrie einfach und schnell hergestellt werden.
- 20

- Das Verfahren des Laser-Sinterns (Rapid Prototyping) zur Darstellung von Formkörpern aus pulverförmigen Polymeren wird ausführlich in den Schriften US 6,136,948 und WO 96/06881 (beide DTM Corporation) beschrieben. Eine Vielzahl von Polymeren und Copolymeren kann
- 25 für diese Anwendung eingesetzt werden, wie z.B. Polyacetat, Polypropylen, Polyethylen, Ionomere und Polyamid.

- In der Praxis hat sich beim Laser-Sintern vor allem Polyamid 12-Pulver (PA 12) für die Herstellung von Formkörpern, insbesondere von technischen Bauteilen bewährt. Die aus PA-
- 30 12 Pulver gefertigten Teile genügen den hohen Anforderungen, die bezüglich der mechanischen Beanspruchung gestellt werden und kommen damit in ihren Eigenschaften besonders nahe an die späteren Serienteile, die durch Extrusion oder Spritzgießen erstellt

werden.

Gut geeignet ist dabei ein PA 12-Pulver mit einer mittleren Korngröße (d_{50}) von 50 bis 150 μm , wie man es beispielsweise gemäß DE 197 08 946 oder auch DE 44 21 454 erhält.

- 5 Vorzugsweise wird dabei ein Polyamid 12 Pulver mit einer Schmelztemperatur von 185 bis 189 °C, einer Schmelzenthalpie von $112 \pm 17 \text{ J/g}$ und einer Erstarrungstemperatur von 138 bis 143 °C, wie es in EP 0 911 142 beschrieben wird, verwendet.

- Andere gut geeignete Verfahren sind das SIV-Verfahren, wie es in WO 01/38061 oder EP
10 1 015 214 beschrieben wird. Beide Verfahren arbeiten mit einer flächigen Infrarotheizung zum Aufschmelzen des Pulvers. Die Selektivität des Aufschmelzens wird bei ersterem durch die Auftragung eines Inhibitors, beim zweiten Verfahren durch eine Maske erreicht. Ein weiteres Verfahren, welches große Akzeptanz im Markt gefunden hat, ist das 3D-Printing nach EP 0 431 924; dort entstehen die Formkörper durch Aushärten eines selektiv auf die Pulverschicht
15 aufgetragenen Binders. Ein weiteres Verfahren ist in DE 103 11 438 beschrieben. Bei diesem wird die zum Verschmelzen benötigte Energie durch einen Mikrowellengenerator eingebracht und die Selektivität wird durch Auftragen eines Suszeptors erreicht.

- Für die genannten Rapid-Prototyping- bzw. Rapid-Manufacturing-Verfahren (RP- oder RM-
20 Verfahren) können pulverförmige Substrate, insbesondere Polymere oder Copolymere, vorzugsweise ausgewählt aus Polyester, Polyvinylchlorid, Polyacetal, Polypropylen, Polyethylen, Polystyrol, Polycarbonat, Poly-(N-methylmethacrylimide) (PMMI), Polymethylmethacrylat (PMMA), Ionomer, Polyamid, Copolyester, Copolyamide, Terpolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS) oder Gemische davon eingesetzt werden.

25

- Trotz der bereits guten Eigenschaften der bekannten Polymerpulver weisen mit solchen Pulvern hergestellte Formkörper noch immer einige Nachteile auf. Nachteilig bei den derzeit eingesetzten Polymerpulvern sind insbesondere ihre leichte Entflamm- und Brennbarkeit. Das verhindert derzeit den Einsatz oben beschriebener Verfahren für den Einsatz in Kleinserien
30 beispielsweise im Flugzeugbau.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Polymerpulver bereitzustellen,

welches eine schlechtere Entflammbarkeit der daraus mit einem der oben beschriebenen Verfahren hergestellten Teile ermöglicht.

Überraschenderweise wurde nun, wie in den Ansprüchen beschrieben, gefunden, dass sich durch Zugabe von ammoniumpolyphosphathaltigen Flammenschutzmitteln zu Polymeren oder Copolymeren pulverförmige Kompositionen (Pulver) herstellen lassen, aus denen sich Formkörper durch ein schichtweise arbeitendes Verfahren, bei dem selektiv Bereiche aufgeschmolzen oder miteinander verbunden werden, produzieren lassen, die deutlich schlechter entflammbar und brennbar sind als Formkörper aus herkömmlichen Polymerpulvern.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb eine pulverförmige Zusammensetzung, insbesondere Baupulver bzw. Rapid-Prototyping- und Rapid-Manufacturing-Pulver (RP-/RM-Pulver) für Rapid-Prototyping- oder Rapid-Manufacturing-Anwendungen, zur Verarbeitung in einem Verfahren zum schichtweisen Aufbau von dreidimensionalen Gegenständen, bei dem selektiv Teile des Pulvers miteinander verbunden werden, die dadurch gekennzeichnet ist, dass das Pulver zumindest ein Polymer und zumindest ein Ammoniumpolyphosphat aufweisendes Flammenschutzmittel und eine maximale Partikelgröße von $\leq 150 \mu\text{m}$ aufweist.

Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßigem Pulver (pulverförmiger Komposition), welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine pulverförmige Mischung eines Polymeren und eines Ammoniumpolyphosphat aufweisenden Flammenschutzmittels hergestellt wird.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung von erfindungsgemäßigem Pulver zur Herstellung von Formkörpern durch schichtweise arbeitende und selektiv das Pulver verbindende Verfahren sowie Formkörper, hergestellt durch ein Verfahren zum schichtweisen Aufbau von dreidimensionalen Gegenständen, bei dem selektiv Teile eines Pulvers miteinander verbunden werden, und welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie zumindest ein Ammoniumpolyphosphat aufweisendes Flammenschutzmittel und zumindest ein Polymer aufweisen.

Das erfindungsgemäße Pulver hat den Vorteil, dass aus ihm durch ein wie oben beschriebenes RP- oder RM-Verfahren zum schichtweisen Aufbau von dreidimensionalen Gegenständen, bei dem selektiv Teile des eingesetzten Pulvers miteinander verbunden werden, Formkörper hergestellt werden können, die eine schlechtere Brennbarkeit und Entflammbarkeit aufweisen.

- 5 Gleichzeitig werden die mechanischen Eigenschaften der Formkörper im wesentlichen beibehalten. Damit eröffnen sich Anwendungsbereiche, die bisher aufgrund der schlechten Einstufung, was die Brennbarkeit angeht, nicht möglich waren. Besonders überraschend war, dass bei Einhaltung von Mindestgehalten an Ammoniumpolyphosphat aufweisendem Flammenschutzmittel in den Pulvern, sogar eine Einstufung des fertigen Formkörpers in die Stufe
10 V0 gemäß UL94 (Underwriters Laboratories Inc, Testverfahren 94V) erreicht werden kann.

- Außerdem konnte überraschenderweise festgestellt werden, dass Formkörper, hergestellt aus dem erfindungsgemäßen Pulver, gleichbleibend gute oder sogar verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen, insbesondere hinsichtlich erhöhtem Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit
15 und Dichte. Auch das Aussehen der Formkörper zeigt eine gute Qualität, beispielsweise eine gute Maßhaltigkeit und Oberflächengüte.

Das erfindungsgemäße Pulver sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung wird nachfolgend beschrieben, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll.

20

- Das erfindungsgemäße Baupulver bzw. die erfindungsgemäße pulverförmige Zusammensetzung zur Verarbeitung in einem Verfahren zum schichtweisen Aufbau von dreidimensionalen Gegenständen, bei dem selektiv Teile des Pulvers miteinander verbunden werden, zeichnet sich dadurch aus, dass das Pulver zumindest ein Polymer und zumindest ein
25 Ammoniumpolyphosphat aufweisendes Flammenschutzmittel und eine maximale Partikelgröße von $\leq 150 \mu\text{m}$, vorzugsweise von 20 bis $100 \mu\text{m}$ aufweist. Das Pulver wird in diesen Verfahren vorzugsweise durch Energieeintrag, besonders bevorzugt durch Wärmeeinwirkung, verbunden, wobei die Partikel untereinander durch verschmelzen oder versintern verbunden werden. Ebenso ist das Pulver einsetzbar in Verfahren, bei denen die Partikel durch chemische Reaktion
30 untereinander oder mit einem Binder oder durch physikalische Maßnahmen, bevorzugt Trocknung oder Verklebung verbunden werden. Details zu den einzelnen Verfahren können

den oben genannten Schriften entnommen werden.

Das Polymer und auch das Flammenschutzmittel können in dem erfindungsgemäßen Pulver als Mischung der jeweiligen Pulver vorliegen, oder als Pulver, in denen die überwiegende Anzahl der Körner oder jedes Korn sowohl Polymer als auch Flammenschutzmittel aufweist. Bei solchen Pulvern kann das Flammenschutzmittel homogen in den Partikeln verteilt sein oder aber in der Mitte des Partikels oder an der Oberfläche des Partikels angereichert sein.

Das Pulver weist als Polymer vorzugsweise ein Homo- oder Copolymer ausgewählt aus Polyester, Polyvinylchlorid, Polyacetal, Polypropylen, Polyethylen, Polystyrol, Polycarbonat, Poly-(N-methylmethacrylimide) (PMMI), Polymethylmethacrylat (PMMA), Ionomer, Polyamid, Copolyester, Copolyamide, Terpolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS) oder Gemischen davon aus. Besonders bevorzugt weist das erfindungsgemäße Pulver ein Polymer auf, welches eine Schmelztemperatur von 50 bis 350 °C, vorzugsweise von 70 bis 200 °C aufweist.

Die im erfindungsgemäßen Pulver vorhandenen Polymere können insbesondere durch Vermahlen, Füllen und/oder anionische Polymerisation oder einer Kombination daraus oder durch anschließende Fraktionierung hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Pulver weist vorzugsweise, insbesondere wenn das Pulver zum selektiven Laser-Sintern eingesetzt werden soll, zumindest ein Polyamid auf. Als Polyamid weist das erfindungsgemäße Pulver vorzugsweise ein Polyamid auf, welches pro Carbonamid-Gruppe mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist. Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Pulver mindestens ein Polyamid auf, welches 9 oder mehr Kohlenstoffatome pro Carbonamid-Gruppe aufweist. Ganz besonders bevorzugt weist das Pulver zumindest ein Polyamid, ausgewählt aus Polyamid 612 (PA 612), Polyamid 11 (PA 11) und Polyamid 12 (PA 12) oder Copolyamide, basierend auf den vorgenannten Polyamiden, auf. Das erfindungsgemäße Pulver weist vorzugsweise ein unregelmäßiges Polyamid auf.

Für das Lasersintern ist insbesondere ein Polyamid 12 Sinterpulver geeignet, welches eine

Schmelztemperatur von 185 bis 189 °C, vorzugsweise von 186 bis 188 °C, eine Schmelzenthalpie von 112 ± 17 J/g, vorzugsweise von 100 bis 125 J/g und eine Erstarrungstemperatur von 133 bis 148 °C, vorzugsweise von 139 bis 143 °C aufweist. Der Prozess für die Herstellung für die den erfindungsgemäßen Sinterpulvern zugrunde liegenden

5 Polyamidpulver ist allgemein bekannt und kann im Fall von PA 12 z.B. den Schriften DE 29 06 647, DE 35 10 687, DE 35 10 691 und DE 44 21 454, deren Inhalt zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gehören sollen, entnommen werden. Das benötigte Polyamidgranulat kann von verschiedenen Herstellern bezogen werden, beispielsweise wird Polyamid 12 Granulat von der Degussa AG unter dem Handelsnamen
10 VESTAMID angeboten.

Ebenfalls besonders gut geeignet ist Polyamid 12, welches eine Schmelztemperatur von 185 bis 189 °C, vorzugsweise von 186 bis 188 °C, eine Schmelzenthalpie von 120 ± 17 J/g, vorzugsweise von 110 bis 130 J/g und eine Erstarrungstemperatur von 130 bis 140 °C,
15 vorzugsweise von 135 bis 138 °C und vorzugsweise auch eine Kristallisationstemperatur nach einer Alterung von 135 bis 140 °C aufweist. Die Ermittlung dieser Messwerte erfolgte wie in EP 0 911 142 beschrieben mittels DSC.

Für die nicht mit einem Laser arbeitenden Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen
20 Objekten ist ein Pulver, welches ein Copolymer, insbesondere ein Copolyamid aufweist, besonders gut geeignet.

Das erfindungsgemäße Pulver weist bezogen auf die Summe der im Pulver vorhandenen Polymere vorzugsweise von 5 bis 50 Massen-% an einem Ammoniumpolyphosphat
25 aufweisenden Flammenschutzmittel, bevorzugt von 10 bis 40 Massen-% eines ammoniumpolyphosphathaltigen Flammenschutzmittels, besonders bevorzugt von 20 bis 35 Massen-% eines ammoniumpolyphosphathaltigen Flammenschutzmittels und ganz besonders bevorzugt von 23 bis 34 Massen-% eines ammoniumpolyphosphathaltigen Flammenschutzmittels, auf. Die angegebenen Bereiche beziehen sich dabei auf den Gesamtgehalt eines ammoniumpolyphosphathaltigen Flammenschutzmittels im Pulver, wobei mit Pulver die gesamte aus
30 Komponenten bestehende Menge gemeint ist.

Das erfindungsgemäße Pulver kann eine Mischung eines ammoniumpolyphosphathaltigen Flammenschutzmittels und Polymerpartikeln aufweisen oder aber Polymerpartikel bzw. -pulver, welche eingearbeitetes ammoniumpolyphosphathaltiges Flammenschutzmittel aufweisen. Bei
5 einem Anteil eines ammoniumpolyphosphathaltigen Flammenschutzmittels von unter 5 Massen-% bezogen auf die gesamte aus Komponenten bestehende Menge nimmt der gewünschte Effekt der Schwereentflammbarkeit und Nichtbrennbarkeit deutlich ab. Bei einem Anteil eines ammoniumpolyphosphathaltigen Flammenschutzmittels von über 50 Massen-% bezogen auf die gesamte aus Komponenten bestehende Menge verschlechtern sich die mechanischen
10 Eigenschaften wie z.B. die Reißdehnung der aus solchen Pulvern hergestellten Formkörper deutlich.

Weist das Pulver eine Mischung von Polymerpartikeln und einem ammoniumpolyphosphathaltigen Flammenschutzmittel auf, so weisen die Polymerpartikel eine maximale
15 Partikelgröße von 150 μm , vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße von 20 bis 100 μm und besonders bevorzugt von 45 bis 80 μm auf. Das ammoniumpolyphosphathaltige Flammenschutzmittel weist vorzugsweise eine Partikelgröße auf, die die mittlere Korngröße d_{50} der Polymerpartikel bzw. -pulver um mindestens 20 %, vorzugsweise um mehr als 50 % und ganz besonders bevorzugt um mehr als 70 % unterschreiten. Insbesondere weist die
20 Flammenschutzkomponente eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 50 μm , bevorzugt von 5 bis 15 μm auf. Durch die geringe Partikelgröße kommt es zu einer guten Verteilung des pulverförmigen Flammenschutzmittels in dem pulverförmigen Polymerpulver.

Die im erfindungsgemäßen Pulver enthaltenen Flammenschutzmittel weisen Ammoniumpolyphosphat als Hauptkomponente auf. Der Phosphorgehalt im Ammoniumpolyphosphat beträgt dabei bevorzugt von 10 bis 35 Massen-%, bevorzugt 15 bis 32 Massen-% und ganz besonders bevorzugt 20 bis 32 Massen-%. Das Flammenschutzmittel ist vorzugsweise halogenfrei. Es kann jedoch Synergisten aufweisen, beispielsweise Kohlenstoffbildner wie Polyalkohole oder Pentaerythrit, und/oder beispielsweise eine intumeszierende
30 (aufschäumende) Komponente wie Melamin. Außerdem kann Schwefel in der Komposition enthalten sein. Das Flammenschutzmittel kann, wenn es als Pulver vorliegt, ferner ein Coating,

zur Verträglichkeitsvermittlung oder um die Feuchtigkeitsanfälligkeit des Ammoniumpolyphosphates zu reduzieren, aufweisen. Solche gecoateten Flammenschutzmittel sind beispielsweise bei Budenheim Iberica unter dem Namen Budit erhältlich.

- 5 Kommerziell erhältliche Beispiele für Ammoniumpolyphosphat aufweisende Flammenschutzmittel im allgemeinen sind Budit 3076 DCD bzw. Budit 3076 DCD-2000 der Firma Budenheim Iberica, oder Produkte der Exolit AP-Reihe, beispielsweise Exolit AP 750 oder Exolit AP 422 von der Firma Clariant.
- 10 Erfindungsgemäßes Pulver kann außerdem zumindest einen Hilfsstoff, zumindest einen Füllstoff und/oder zumindest ein Pigment aufweisen. Solche Hilfsstoffe können z.B. Rieselhilfsmittel, wie z.B. pyrogenes Siliziumdioxid oder auch gefällte Kieselsäure sein. Pyrogenes Siliziumdioxid (pyrogene Kieselsäure) wird zum Beispiel unter dem Produktnamen Aerosil®, mit unterschiedlichen Spezifikationen, durch die Degussa AG angeboten.
- 15 Insbesondere können die Rieselhilfsmittel hydrophobe Rieselhilfen sein. Vorzugsweise weist erfindungsgemäßes Pulver weniger als 3 Massen-%, vorzugsweise von 0,001 bis 2 Massen-% und ganz besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 Massen-% solcher Hilfsstoffe bezogen auf Gesamtsumme der Komponenten, also der Summe aus Polymeren und Flammenschutzmittel auf. Die Füllstoffe können z.B. Glas-, Metall-, insbesondere Aluminium- oder Keramikpartikel, wie
- 20 z.B. massive oder hohle Glaskugeln, Stahlkugeln, Aluminiumkugeln oder Metallgrieß oder auch Buntpigmente, wie z.B. Übergangsmetalloxide sein.

Die Füllstoffpartikel weisen dabei vorzugsweise eine kleinere oder ungefähr gleich große mittlere Korngröße wie die Partikel der Polymere auf. Vorzugsweise sollte die mittlere

25 Korngröße d_{50} der Füllstoffe die mittlere Korngröße d_{50} der Polymere um nicht mehr als 20 %, vorzugsweise um nicht mehr als 15 % und ganz besonders bevorzugt um nicht mehr als 5 % überschreiten. Die Partikelgröße ist insbesondere limitiert durch die zulässige Bauhöhe bzw. Schichtdicke in der jeweils verwendeten schichtweise arbeitenden Apparatur.

- Vorzugsweise weist erfindungsgemäßes Pulver weniger als 70 Massen-%, bevorzugt von
- 30 0,001 bis 60 Massen-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 50 Massen-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 25 Massen-% solcher Füllstoffe bezogen auf die Gesamtsumme der

Komponenten auf, so dass der Volumenanteil der Polymere in jedem Fall größer 50 % beträgt.

Beim Überschreiten der angegebenen Höchstgrenzen für Hilfs- und/oder Füllstoffe kann es, je nach eingesetztem Füll- oder Hilfsstoff zu deutlichen Verschlechterungen der mechanischen

5 Eigenschaften von Formkörpern kommen, die mittels solcher Pulver hergestellt wurden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulver ist einfach möglich und erfolgt bevorzugt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßigem Pulver, welches sich dadurch auszeichnet, dass zumindest ein Polymer mit zumindest einem

10 Ammoniumpolyphosphat aufweisendem Flammenschutzmittel vermischt wird. Das Mischen kann trocken im Dry Blend erfolgen. Vorzugsweise wird ein z.B. durch Umfällung und/oder Vermahlung erhaltenes Polymerpulver, welches auch noch anschließend fraktioniert werden kann, mit dem Ammoniumpolyphosphat aufweisenden Flammenschutzmittel vermischt. Dabei kann es von Vorteil sein, das pulverförmige Flammenschutzmittel zunächst allein oder aber auch

15 die fertige Mischung mit einer Rieselhilfe zu versehen, beispielsweise aus der Aerosil-R-Reihe von Degussa, z. B. Aerosil R972 oder R812. In einer anderen Verfahrensvariante kann das Ammoniumpolyphosphat aufweisende Flammenschutzmittel in eine Schmelze von zumindest einem Polymer eincompoundiert werden und das erhaltene Gemisch durch Vermahlung zu Pulver verarbeitet werden. Die Verarbeitung von auf Ammoniumpolyphosphat basierenden

20 Flammenschutzmitteln beim Compoundieren wird beispielsweise in *Plastics Additives & Compounding*, April 2002, Elsevier Advanced Technology, Seite 28 bis 33 beschrieben.

Eine feinteilige Vermischung kann in der einfachsten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens beispielsweise durch Aufmischen fein gepulverten Flammenschutzmittels auf das

25 trockene Pulver in schnelllaufenden mechanischen Mischern erfolgen.

Das Pulver kann bei einer dieser ersten Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens ein bereits für die schichtweise arbeitenden Rapid-Prototyping Verfahren geeignetes Polymerpulver sein, dem einfach feinteilige Partikel des Flammenschutzmittels zugemischt

30 werden. Die Partikel weisen dabei vorzugsweise eine kleinere bis maximal ungefähr gleich große mittlere Korngröße wie die Partikel der Polymere auf. Vorzugsweise sollte die mittlere

Korngröße d_{50} der Flammenschutzpartikel die mittlere Korngröße d_{50} der Polymerpulver um mehr als 20 %, vorzugsweise um mehr als 50 % und ganz besonders bevorzugt um mehr als 70 % unterschreiten. Die Korngröße ist nach oben hin insbesondere limitiert durch die zulässige Bauhöhe bzw. Schichtdicke in der Rapid-Prototyping-Anlage.

5

Es ist ebenso möglich, herkömmliche Polymerpulver mit erfindungsgemäßen Pulvern zu mischen. Auf diese Weise lassen sich Pulver mit einer optimalen Kombination von mechanischen und flammhemmenden Eigenschaften herstellen. Das Verfahren zur Herstellung solcher Mischungen kann z.B. DE 34 41 708 entnommen werden.

10

In einer weiteren Verfahrensvariante wird das Flammenschutzmittel mit einem, vorzugsweise geschmolzenem Polymer durch Eincompoundieren gemischt und das erhaltene flammenschutzmittel-haltige Polymer wird durch (Kalt-)Mahlung und gegebenenfalls Fraktionierung zu erfindungsgemäßen Pulver verarbeitet. Üblicherweise wird bei der

15 Compoundierung ein Granulat erhalten, welches anschließend zu Pulver verarbeitet wird. Diese Umarbeitung kann z.B. durch Vermahlen erfolgen. Die Verfahrensvariante, bei welcher das Flammenschutzmittel eincompoundiert wird, hat gegenüber dem reinen Mischungsverfahren den Vorteil, dass eine homogenere Verteilung des Flammenschutzmittels in dem Pulver erzielt wird.

20 Gegebenenfalls kann zur Verbesserung des Rieselverhaltens dem erfindungsgemäßen Pulver eine geeignete Rieselhilfe, wie pyrogenes Aluminiumoxid, pyrogenes Siliziumdioxid oder pyrogenes Titandioxid, dem gefällten oder kaltgemahlenen Pulver äußerlich zugesetzt werden.

Zur Verbesserung des Schmelzeverlaufs bei der Herstellung der Formkörper kann ein

25 Verlaufsmittel wie beispielsweise Metallseifen, bevorzugt Alkali- oder Erdalkalisalze der zugrunde liegenden Alkanmonocarbonsäuren oder Dimersäuren, dem gefällten oder kalt gemahlenen Pulver zugesetzt werden.

Als Flammenschutzmittel können handelsübliche Produkte, die beispielsweise bei der Fa.

30 Budenheim Iberica oder Clariant unter dem Handelsnamen Exolit AP® oder Budit® bezogen werden können, bzw. die oben beschriebenen eingesetzt werden.

Die Metallseifen wurden in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe der im Pulver vorhandenen Polyamide, eingesetzt. Bevorzugt wurden als Metallseifen die Natrium- oder Calciumsalze der zugrundeliegenden Alkanmonocarbonsäuren oder Dimersäuren eingesetzt. Beispiele für kommerziell verfügbare Produkte sind Licomont NaV oder Licomont CaV der Firma Clariant.

Die Metallseifenpartikel können in die Polyamidpartikel eingearbeitet werden, es können aber auch Mischungen von feinteiligen Metallseifenpartikeln und Polyamidpartikeln vorliegen.

10

Zur Verbesserung der Verarbeitungsfähigkeit oder zur weiteren Modifikation des Pulvers können diesem anorganische Pigmente, insbesondere Buntpigmente, wie z.B. Übergangsmetalloxide, Stabilisatoren, wie z.B. Phenole, insbesondere sterisch gehinderte Phenole, Verlaufs- und Rieselhilfsmittel, wie z.B. pyrogene Kieselsäuren sowie Füllstoffpartikel zugegeben werden. Vorzugsweise wird, bezogen auf das Gesamtgewicht an Komponenten im Pulver, soviel dieser Stoffe den Pulvern zugegeben, dass die für das erfindungsgemäße Pulver angegebenen Konzentrationen für Füll- und/oder Hilfsstoffe eingehalten werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung von erfindungsgemäßigem Pulver zur Herstellung von Formkörpern in einem schichtweise arbeitenden und selektiv das Pulver verbindenden (Rapid-Prototyping- oder Rapid-Manufacturing-) Verfahren, bei denen erfindungsgemäße Pulver, die Polymer und ein Ammoniumpolyphosphat aufweisendes Flammenschutzmittel, vorzugsweise jeweils in partikulärer Form aufweisen, eingesetzt werden.

25

Insbesondere ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung des Pulvers zur Herstellung von Formkörpern durch selektives Lasersintern eines flammenschutzmittelhaltigen Fällpulvers auf Basis eines Polyamid 12, welches eine Schmelztemperatur von 185 bis 189 °C, eine Schmelzenthalpie von 112 ± 17 J/g und eine Erstarrungstemperatur von 136 bis 145 °C aufweist und dessen Verwendung in US 6,245,281 beschrieben wird.

30

Die Laser-Sinter-Verfahren sind hinlänglich bekannt und beruhen auf dem selektiven Sintern von Polymerpartikeln, wobei Schichten von Polymerpartikeln kurz einem Laserlicht ausgesetzt werden und so die Polymerpartikel, die dem Laserlicht ausgesetzt waren, miteinander verbunden werden. Durch die aufeinanderfolgende Versinterung von Schichten von Polymerpartikeln werden dreidimensionale Objekte hergestellt. Einzelheiten zum Verfahren des selektiven Laser-Sinterns sind z.B. den Schriften US 6,136,948 und WO 96/06881 zu entnehmen. Das erfindungsgemäße Pulver kann aber auch in anderen Rapid-Prototyping- oder Rapid-Manufacturing-Verfahren des Standes der Technik, insbesondere in den oben beschriebenen eingesetzt werden. So kann das erfindungsgemäße Pulver insbesondere zur Herstellung von Formkörpern aus Pulvern durch das SLS-Verfahren (selektives Lasersintern), wie in US 6,136,948 oder WO 96/06881 beschrieben, durch das SIV-Verfahren (selektives Inhibieren des Verbindens von Pulver), wie in WO 01/38061 beschrieben, durch 3D-Drucken, wie in EP 0 431 924 beschrieben, oder durch ein Mikrowellenverfahren, wie in DE 103 11 438 beschrieben, verwendet werden. Die zitierten Schriften, insbesondere die dort beschriebenen Verfahren, gehören ausdrücklich zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Beschreibung der Erfindung.

Wegen der Empfindlichkeit der Flammenschutzmittel gegenüber Luft ist ein sorgfältiger Umgang bei der Handhabung der erfindungsgemäßen Pulver zu empfehlen. Insbesondere ist der längere Kontakt des erfindungsgemäßen Pulvers mit Luft bzw. Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Durch die Verwendung von hydrophober Rieselfhilfe kann die Empfindlichkeit des erfindungsgemäßen Pulvers verringert werden, so dass eine Verringerung des E-Moduls, die gegebenenfalls durch die Zersetzungsprodukte von Ammoniumpolyphosphat bewirkt wird, vermieden werden kann.

Die erfindungsgemäßen Formkörper, hergestellt durch ein Verfahren zum schichtweisen Aufbau von dreidimensionalen Gegenständen, bei dem selektiv Teile eines Pulvers, insbesondere des erfindungsgemäßen Pulvers, miteinander verbunden werden, wie z.B. dem selektiven Laser-Sintern, zeichnen sich dadurch aus, dass sie zumindest ein ammoniumpolyphosphathaltiges Flammenschutzmittel und zumindest ein Polymer aufweisen oder aus zumindest einem ammoniumpolyphosphathaltiges Flammenschutzmittel und zumindest einem Polymer bestehen. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Formkörper zumindest ein Polyamid

auf, welches pro Carbonamid-Gruppe mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist. Ganz besonders bevorzugt weisen erfindungsgemäße Formkörper zumindest ein Polyamid 612, Polyamid 11 und/oder ein Polyamid 12 oder Copolyamide, basierend auf diesen Polyamiden und zumindest ein Ammoniumpolyphosphat aufweisendes Flammschutzmittel auf.

5

Das in dem erfindungsgemäßen Formkörper vorhandene Flammschutzmittel basiert auf Ammoniumpolyphosphat. Vorzugsweise weist der erfindungsgemäße Formkörper, bezogen auf die Summe der im Formkörper vorhandenen Komponenten, von 5 bis 50 Massen-% an ammoniumpolyphosphathaltigem Flammschutzmittel, bevorzugt von 10 bis 40 Massen-%, besonders bevorzugt von 20 bis 35 Massen-% und ganz besonders bevorzugt von 23 bis 34 Massen-% auf. Maximal beträgt der Anteil an ammoniumpolyphosphathaltigem Flammschutzmittel bevorzugt 50 Massen-% bezogen auf die Summe der im Formkörper vorhandenen Komponenten. Der Formkörper weist, bezogen auf die Summe der vorhandenen Polymere 30 – 35 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat aufweisende Flammschutzmittel auf.

15

Die Formkörper können neben Polymer und Flammschutzmittel außerdem Füllstoffe und/oder Hilfsstoffe und/oder Pigmente, wie z.B. thermische Stabilisatoren und/oder Oxidationsstabilisatoren wie z.B. sterisch gehinderte Phenolderivate aufweisen. Füllstoffe können z.B. Glas-, Keramikpartikel und auch Metallpartikel wie zum Beispiel Eisenkugeln, bzw. entsprechende Hohlkugeln sein. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Formkörper Glaspartikel, ganz besonders bevorzugt Glaskugeln auf. Vorzugsweise weisen erfindungsgemäße Formkörper weniger als 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,001 bis 2 Massen-% und ganz besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 Massen-% solcher Hilfsstoffe bezogen auf die Summe der vorhandenen Komponenten auf. Ebenso bevorzugt weisen erfindungsgemäße Formkörper weniger als 75 Massen-%, bevorzugt von 0,001 bis 70 Massen-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 50 Massen-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 25 Massen-% solcher Füllstoffe bezogen auf die Summe der vorhandenen Komponenten auf.

Die folgenden Beispiele sollen die erfindungsgemäße pulverförmige Komposition sowie deren Verwendung beschreiben, ohne die Erfindung auf die Beispiele einzuschränken.

Die in den nachfolgenden Beispielen durchgeführte Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgte nach DIN 66 131. Die Schüttdichte wurde mit einer Apparatur gemäß DIN 53 466 ermittelt. Die Messwerte der Laserbeugung wurden an einem Malvern Mastersizer S, Ver. 2.18 erhalten.

5 Beispiel 1: Vergleichsbeispiel (nicht erfindungsgemäß):

40 kg unregelmäßiges, durch hydrolytische Polymerisation hergestelltes PA 12 hergestellt in Anlehnung an DE 35 10 691, Beispiel 1 mit einer relativen Lösungsviskosität $\eta_{rel.}$ von 1.61 (in angesäuertem m-Kresol) und einem Endgruppengehalt von 72 mmol/kg COOH bzw. 68 mmol/kg NH₂ werden mit 0,3 kg IRGANOX® 1098 in 350 l Ethanol, vergällt mit 2-Butanon und 1 % Wassergehalt, innerhalb von 5 Stunden in einem 0,8 m³-Rührkessel (D = 90 cm, h = 170 cm) auf 145 °C gebracht und unter Rühren (Blattrührer, d = 42 cm, Drehzahl = 91 Upm) 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird die Manteltemperatur auf 120 °C reduziert und mit einer Kühlrate von 45 K/h bei der derselben Rührerdrehzahl die Innentemperatur auf 120 °C gebracht. Von jetzt an wird bei gleicher Kühlrate die
 15 Manteltemperatur 2 K – 3 K unter der Innentemperatur gehalten. Die Innentemperatur wird mit gleicher Kühlrate auf 117 °C gebracht und dann 60 Minuten konstant gehalten. Danach wird mit einer Kühlrate von 40 K/h die Innentemperatur auf 111 °C gebracht. Bei dieser Temperatur setzt die Fällung ein, erkennbar an der Wärmeentwicklung. Nach 25 Minuten fällt die Innentemperatur ab, was das Ende der Fällung anzeigt. Nach Abkühlen der Suspension auf
 20 75 °C wird die Suspension in einen Schaufeltrockner überführt. Das Ethanol wird daraus bei laufendem Rührwerk bei 70 °C/400 mbar abdestilliert, und der Rückstand anschließend bei 20 mbar/ 85 °C 3 Stunden nachgetrocknet.

BET: 6,9 m²/g

Schüttdichte: 429 g/l

25 Laserbeugung: d(10 %): 42 µm, d(50 %): 69 µm, d(90 %): 91 µm

Beispiel 2: Einarbeitung von Budit 3076 DCD durch Compoundierung und anschließende Vermahlung

40 kg geregeltes, durch hydrolytische Polymerisation hergestelltes PA 12, Typ Vestamid
 30 L1600 der Degussa AG, werden mit 0,3 kg IRGANOX ® 245 und 12 kg (30 Teile) Flammschutzmittel (Budit 3076 DCD, Budenheim Iberica) bei 220 °C in einer Zweiwellen-

Compoundiermaschine (Berstorf ZE25) extrudiert und als Strang granuliert. Das Granulat wird anschließend bei tiefen Temperaturen (-40 °C) in einer Prallmühle auf eine Korngrößenverteilung zwischen 0 und 120 µm vermahlen. Anschließend wurden 40 g Aerosil 200 (0,1 Teile) bei Raumtemperatur und 500 U/min 3 Minuten untergemischt.

5

Beispiel 3: Einarbeitung von Budit 3076 DCD-2000 im Dry Blend

Zu 1900 g (65 Teile) Polyamid 12-Pulver, hergestellt gemäß DE 29 06 647, Beispiel 1 mit einem mittleren Korndurchmesser d_{50} von 56 µm (Laserbeugung) und einer Schüttdichte gemäß DIN 53 466 von 459 g/l wird 1023 g (35 Teile) Budit 3076 DCD-2000 im Dry-Blend-

10 Verfahren unter Benutzung eines Henschelmischers FML10/KM23 bei 700 U/min bei 50 °C in 3 Minuten gemischt. Anschließend wurden 1,5 g Aerosil R 812 (0,05 Teile) bei Raumtemperatur und 500 U/min in 3 Minuten untergemischt.

Unter den selben Bedingungen wurden weitere Pulver hergestellt, die 10, 20, 25, 30 und 35

15 Teile des Flammschutzmittels Budit 3076 DCD-2000 aufweisen.

Beispiel 4: Einarbeitung von Budit 3076 DCD und Metallseife im Dry Blend

Zu 1900 g (70 Teile) Polyamid 12-Pulver, hergestellt gemäß DE 29 06 647, Beispiel 1 mit einem mittleren Korndurchmesser d_{50} von 56 µm (Laserbeugung) und einer Schüttdichte gemäß DIN 53 466 von 459 g/l wird 814 g (30 Teile) Budit 3076 DCD im Dry-Blend-
20 Verfahren unter Benutzung eines Henschelmischers FML10/KM23 bei 700 U/min bei 50 °C in 3 Minuten gemischt. Anschließend wurden 54 g (2 Teile) Licomont NaV und 2 g Aerosil 200 (0,1 Teile) bei Raumtemperatur und 500 U/min in 3 Minuten untergemischt.

Beispiel 5: Einarbeitung von Exolit AP 422 im Dry Blend

25 Zu 1900 g (80 Teile) Polyamid 12-Pulver, hergestellt gemäß DE 29 06 647, Beispiel 1 mit einem mittleren Korndurchmesser d_{50} von 56 µm (Laserbeugung) und einer Schüttdichte gemäß DIN 53 466 von 459 g/l wird 475 g (20 Teile) Exolit AP 422 im Dry-Blend-Verfahren unter Benutzung eines Henschelmischers FML10/KM23 bei 700 U/min bei 50 °C in 3 Minuten gemischt. Anschließend wurden 2,4 g Aerosil 200 (0,1 Teile) bei Raumtemperatur und 500

30 U/min in 3 Minuten untergemischt.

Unter den selben Bedingungen wurden weitere Pulver hergestellt, die 10, 25, 30 und 35 Teile des Flammenschutzmittels Exolit AP 422 aufweisen.

Weiterverarbeitung und Test

- 5 Die Pulver aus den Beispielen 1 bis 4 wurden auf einer Laser-Sinter-Maschine zu Stäben für den Brandschutztest gemäß UL94V sowie zu Mehrzweckstäben nach ISO 3167 verbaut. An letzteren Bauteilen wurden mechanische Werte mittels Zugversuch nach EN ISO 527 ermittelt (Tabelle 1). Die UL-Stäbe wurden für den vertikalen Brenntest nach UL94V (Underwriters Laboratories Inc.) verwendet. Die Stäbe haben die Sollabmessungen 3,2*10*80 mm. Die
- 10 Herstellung erfolgte jeweils auf einer Laser-Sinter-Maschine EOSINT P360 der Firma EOS GmbH.

Tabelle 1: Testergebnisse der Proben gemäß der Beispiele 1 bis 3

Beispiele	Probestab- dicke [mm]	E-Modul N/mm ²	UL Gesamt- brennzeit [s]	UL Einstufung
Formkörper aus Material aus Beispiel 1	3,9	1688	>167	k.E.
Formkörper aus Material aus Beispiel 2	3,6	1890	19	V0
Formkörper aus Material aus Beispiel 4 30 % Budit 3076 DCD-2000	3,6	1860	11	V0
Formkörper aus Material aus Beispiel 3 30 % Budit 3076 DCD-2000	3,6	1885	10	V0
Formkörper aus Material aus Beispiel 3 35 % Budit 3076 DCD-2000	3,6	2031	9	V0
Formkörper aus Material aus Beispiel 5 30 % Exolit AP 422	3,7	2313	10	V0
Formkörper aus Material aus Beispiel 5 20 % Exolit AP 422	3,7	2207	10	V0

- (k.E.: Eine Einstufung in eine der Stufen V0 bis V2 war nicht möglich. Die Stäbe sind dicker als die Sollstärke, was zum einen auf die z-Kompensation (der Laserstrahl erreicht mehr als eine Schichtdicke, da er ja auch die Schichtgrenze noch erreichen muss, was bei der ersten Schicht aber etwas zuviel ist) und zum anderen auf die leicht intumeszierenden (aufschäumenden) Wirkung einiger Flammenschutzmittel zurückzuführen ist.)
- 15
- 20 Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die Zugabe von auf Ammoniumpolyphosphat basierendem Flammenschutzmittel zum Polymerpulver Formkörper hergestellt werden können, die eine deutlich bessere Einstufung nach UL aufweisen. Durch die Zugabe des Flammschutz-

mittels wird außerdem eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls und der Zugfestigkeit erzielt, wobei allerdings gleichzeitig die Reißdehnung verringert wird.

Patentansprüche:

1. Pulverförmige Zusammensetzung zur Verarbeitung in einem Verfahren zum schichtweisen Aufbau von dreidimensionalen Gegenständen, bei dem selektiv Teile des Pulvers
5 miteinander verbunden werden,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Pulver zumindest ein Polymer und zumindest ein Ammoniumpolyphosphat aufweisendes Flammenschutzmittel und eine maximale Partikelgröße von $\leq 150 \mu\text{m}$ aufweist.
- 10 2. Pulver nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polymere durch Vermahlen, Fällen, und/oder anionische Polymerisation oder einer Kombination daraus oder durch anschließende Fraktionierung hergestellt wurde.
- 15 3. Pulver nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polymer ein Homo- oder Copolymer ausgewählt aus Polyester, Polyvinylchlorid, Polyacetal, Polypropylen, Polyethylen, Polystyrol, Polycarbonat, Poly-(N-methylmethacrylimide) (PMMI), Polymethylmethacrylat (PMMA), Ionomer, Polyamid,
20 Copolyester, Copolyamide, Terpolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS) oder Gemische davon ist.
4. Pulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass das Pulver ein Polyamid 612, Polyamid 11 oder Polyamid 12 oder Copolyamide basierend auf den vorgenannten Polyamiden aufweist.
5. Pulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass das Polymere eine Schmelztemperatur von 50 bis 350 °C aufweist.
6. Pulver nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Polymere eine Schmelztemperatur von 70 bis 200 °C aufweist.

7. Pulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass das Pulver eine mittlere Partikelgröße von 20 bis 100 µm aufweist.

8. Pulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

10 dass es zusätzlich zumindest einen Hilfsstoff und/oder zumindest einen Füllstoff und/oder
zumindest ein Pigment aufweist.

9. Pulver nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass es als Hilfsstoff Rieselhilfsmittel aufweist.

10. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Ammoniumpolyphosphat von 10 bis 35 Massen-% Phosphor aufweist.

20

11. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Flammschutzkomponente neben dem Ammoniumpolyphosphat Synergisten
aufweist.

25

12. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Pulver die Flammschutzkomponente pulverförmig mit einer mittleren
Partikelgröße von 1 bis 50 µm aufweist.

30

13. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 12,

dadurch gekennzeichnet,
dass die Flammschutzkomponente pulverförmig und gecoated vorliegt.

14. Sinterpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 13,

5 dadurch gekennzeichnet,
dass das Pulver bezogen auf die Summe der im Pulver vorhandenen Polyamide von 0,01 bis 30 Gew.-% Metallseife aufweist.

15. Sinterpulver nach Anspruch 14,

10 dadurch gekennzeichnet,
dass das Pulver bezogen auf die Summe der im Pulver vorhandenen Polyamide von 0,5 bis 15 Gew.-% Metallseife aufweist.

16. Sinterpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 14,

15 dadurch gekennzeichnet,
dass das Pulver eine Mischung von feinteiligen Metallseifenpartikeln und Polyamidpartikeln aufweist.

17. Sinterpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 14,

20 dadurch gekennzeichnet,
dass das Pulver in Polyamidpartikeln eingearbeitete Metallseifen aufweist.

18. Sinterpulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 17,

25 dadurch gekennzeichnet,
dass die Metallseifen Alkali- oder Erdalkalisalze der zugrunde liegenden Alkanmonocarbonsäuren oder Dimersäuren sind.

19. Sinterpulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 18,

30 dadurch gekennzeichnet,
dass die Metallseifen Natrium- oder Calciumsalze der zugrunde liegenden Alkanmonocarbonsäuren oder Dimersäuren sind.

20. Verfahren zur Herstellung von Pulver gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
dass zumindest ein Polymer mit einem Ammoniumpolyphosphat aufweisenden
5 Flammenschutzmittel vermischt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass durch Umfällung oder Vermahlung erhaltenes Polymerpulver im Dry Blend mit dem
10 Ammoniumpolyphosphat aufweisenden Flammenschutzmittel vermischt wird.
22. Verfahren nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Ammoniumpolyphosphat aufweisende Flammenschutzmittel in eine Schmelze von
15 Polymer eincompoundiert wird und das erhaltene Gemisch durch Vermahlung zu Pulver
verarbeitet wird.
23. Verwendung von Pulvern gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung
von Formkörpern durch ein schichtweise arbeitendes, selektiv das Pulver verbindendes
20 Verfahren.
24. Verwendung nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Herstellung von Formkörpern durch selektives Lasersintern, selektives Inhibieren
25 des Verbindens von Pulvern, 3D-Drucken oder ein Mikrowellenverfahren erfolgt.
25. Formkörper, hergestellt durch ein Verfahren zum schichtweisen Aufbau von
dreidimensionalen Gegenständen, bei dem selektiv Teile eines Pulvers miteinander
verbunden werden,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass er zumindest ein Ammoniumpolyphosphat aufweisendes Flammenschutzmittel und

zumindest ein Polymer aufweist.

26. Formkörper nach Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet,

5 dass er ein Polyamid aufweist, welches pro Carbonamid-Gruppe zumindest 8 Kohlenstoffatome aufweist.

27. Formkörper nach Anspruch 19 oder 20,
dadurch gekennzeichnet,

10 dass er Polyamid 612, Polyamid 11 und/oder Polyamid 12 oder Copolyamide, basierend auf diesen Polyamiden aufweist.

28. Formkörper nach einem der Ansprüche 19 bis 21,
dadurch gekennzeichnet,

15 dass er bezogen auf die Summe der vorhandenen Komponenten von 5 bis 50 Massen-% Ammoniumpolyphosphat aufweisendes Flammenschutzmittel aufweist.

29. Formkörper nach Anspruch 22,
dadurch gekennzeichnet,

20 dass er bezogen auf die Summe der vorhandenen Polymere von 30 bis 35 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat aufweisendes Flammenschutzmittel aufweist.

30. Formkörper nach zumindest einem der Ansprüche 19 bis 23,
dadurch gekennzeichnet,

25 dass er Füllstoffe und/oder Pigmente aufweist.

31. Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

30 dass er bezogen auf die Summe der im Pulver vorhandenen Polyamide von 0,01 bis 30 Gew.-% Metallseife aufweist.

32. Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass er bezogen auf die Summe der im Pulver vorhandenen Polyamide von 0,5 bis 15 Gew.-% Metallseife aufweist.

- 5 33. Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass eine Mischung von feinteiligen Metallseifenpartikeln und Polyamidpartikeln aufweist.

34. Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass das Pulver in Polyamidpartikeln eingearbeitete Metallseifen aufweist.

35. Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass die Metallseifen Alkali- oder Erdalkalisalze der zugrunde liegenden Alkanmonocarbonsäuren oder Dimersäuren sind.

36. Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass die Metallseifen Natrium- oder Calciumsalze der zugrunde liegenden Alkanmonocarbonsäuren oder Dimersäuren sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/051009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K3/00 C08K3/32 C08K3/28 C08K5/098

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 686 661 A (CHISSO CORP) 13 December 1995 (1995-12-13)	1-36
Y	pages 10,11; claims 1,7,9,15,16	1,3-6, 12,13
Y	page 13, lines 6-10 -----	1-36
Y	EP 1 179 568 A (ASAHI CHEMICAL IND) 13 February 2002 (2002-02-13)	1-36
Y	paragraphs '0039! - '0042!, '0059!, '0091!; claims 1,2,10 ----- -/--	1-36

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October 2004

Date of mailing of the international search report

26/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Feldmann, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/051009

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 245 281 B1 (SCHOLTEN HEINZ ET AL) 12 June 2001 (2001-06-12)	1, 3-6, 14-19, 23-27
Y	column 1, lines 5-10; claims 1-4	1, 3-6, 14-19, 23-27
Y	column 3, line 52 - column 4, line 11 -----	2, 14-19, 23-27
Y	US 6 136 948 A (FORDERHASE PAUL F ET AL) 24 October 2000 (2000-10-24)	1-36
Y	column 20, line 43 - line 54; claims 1, 15-30 column 18, lines 64-67 column 16, lines 32-34 column 9, lines 40-46 column 15, lines 59-67 -----	1-36

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/051009

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0686661	A	13-12-1995	JP 2844301 B2	06-01-1999
			JP 7196845 A	01-08-1995
			JP 7196842 A	01-08-1995
			JP 7277713 A	24-10-1995
			DE 69427750 D1	23-08-2001
			DE 69427750 T2	23-05-2002
			EP 0686661 A1	13-12-1995
			JP 8183876 A	16-07-1996
			KR 158978 B1	15-01-1999
			US 5795930 A	18-08-1998
			WO 9518177 A1	06-07-1995
			DE 69420022 D1	16-09-1999
			DE 69420022 T2	20-01-2000
			EP 0659819 A1	28-06-1995
			US 5700575 A	23-12-1997
			US 5945467 A	31-08-1999
EP 1179568	A	13-02-2002	AU 3229901 A	27-08-2001
			EP 1179568 A1	13-02-2002
			CN 1362980 T	07-08-2002
			WO 0160918 A1	23-08-2001
			TW 539724 B	01-07-2003
			US 2003045621 A1	06-03-2003
US 6245281	B1	12-06-2001	DE 19747309 A1	29-04-1999
			CA 2251405 A1	27-04-1999
			EP 0911142 A1	28-04-1999
			JP 11216779 A	10-08-1999
US 6136948	A	24-10-2000	US 5648450 A	15-07-1997
			US 5527877 A	18-06-1996
			US 5342919 A	30-08-1994
			AU 709822 B2	09-09-1999
			AU 3460995 A	22-03-1996
			BR 9509142 A	25-11-1997
			CA 2197211 A1	07-03-1996
			EP 0784646 A2	23-07-1997
			JP 10505116 T	19-05-1998
			WO 9606881 A2	07-03-1996
			US 5990268 A	23-11-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K3/00 C08K3/32 C08K3/28 C08K5/098

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 686 661 A (CHISSO CORP) 13. Dezember 1995 (1995-12-13)	1-36
Y	Seiten 10,11; Ansprüche 1,7,9,15,16	1,3-6, 12,13
Y	Seite 13, Zeilen 6-10 -----	1-36
Y	EP 1 179 568 A (ASAHI CHEMICAL IND) 13. Februar 2002 (2002-02-13)	1-36
Y	Absätze '0039! - '0042!, '0059!, '0091!; Ansprüche 1,2,10 ----- -/--	1-36

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Oktober 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Feldmann, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051009

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 6 245 281 B1 (SCHOLTEN HEINZ ET AL) 12. Juni 2001 (2001-06-12)	1,3-6, 14-19, 23-27
Y	Spalte 1, Zeilen 5-10; Ansprüche 1-4	1,3-6, 14-19, 23-27
Y	Spalte 3, Zeile 52 - Spalte 4, Zeile 11	2,14-19, 23-27
Y	----- US 6 136 948 A (FORDERHASE PAUL F ET AL) 24. Oktober 2000 (2000-10-24)	1-36
Y	Spalte 20, Zeile 43 - Zeile 54; Ansprüche 1,15-30 Spalte 18, Zeilen 64-67 Spalte 16, Zeilen 32-34 Spalte 9, Zeilen 40-46 Spalte 15, Zeilen 59-67 -----	1-36

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0686661 A	13-12-1995	JP 2844301 B2	06-01-1999
		JP 7196845 A	01-08-1995
		JP 7196842 A	01-08-1995
		JP 7277713 A	24-10-1995
		DE 69427750 D1	23-08-2001
		DE 69427750 T2	23-05-2002
		EP 0686661 A1	13-12-1995
		JP 8183876 A	16-07-1996
		KR 158978 B1	15-01-1999
		US 5795930 A	18-08-1998
		WO 9518177 A1	06-07-1995
		DE 69420022 D1	16-09-1999
		DE 69420022 T2	20-01-2000
		EP 0659819 A1	28-06-1995
		US 5700575 A	23-12-1997
		US 5945467 A	31-08-1999
EP 1179568 A	13-02-2002	AU 3229901 A	27-08-2001
		EP 1179568 A1	13-02-2002
		CN 1362980 T	07-08-2002
		WO 0160918 A1	23-08-2001
		TW 539724 B	01-07-2003
		US 2003045621 A1	06-03-2003
US 6245281 B1	12-06-2001	DE 19747309 A1	29-04-1999
		CA 2251405 A1	27-04-1999
		EP 0911142 A1	28-04-1999
		JP 11216779 A	10-08-1999
US 6136948 A	24-10-2000	US 5648450 A	15-07-1997
		US 5527877 A	18-06-1996
		US 5342919 A	30-08-1994
		AU 709822 B2	09-09-1999
		AU 3460995 A	22-03-1996
		BR 9509142 A	25-11-1997
		CA 2197211 A1	07-03-1996
		EP 0784646 A2	23-07-1997
		JP 10505116 T	19-05-1998
		WO 9606881 A2	07-03-1996
		US 5990268 A	23-11-1999