

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 603**

51 Int. Cl.:

B29C 64/118 (2007.01)

B29C 64/245 (2007.01)

B29C 64/40 (2007.01)

B28B 1/00 (2006.01)

C04B 35/634 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

D01F 8/04 (2006.01)

B29C 64/106 (2007.01)

B33Y 40/20 (2010.01)

B33Y 70/10 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2020 PCT/EP2020/084262**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2021 WO21121999**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2020 E 20817332 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024 EP 4076904**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un cuerpo verde tridimensional**

30 Prioridad:

19.12.2019 EP 19218245

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

09.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SEILER, RUDOLF;
SCHWENDY, SASCHA TIM;
ARBTER, RENE y
STAUDT, THORSTEN MARTIN**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 981 603 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de un cuerpo verde tridimensional

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un cuerpo verde (GB) tridimensional por medio de un procedimiento de impresión tridimensional (3D), en el que se emplean al menos una materia prima, una cámara construida y una impresora de extrusión tridimensional (impresora 3D) que contiene al menos una boquilla. En este procedimiento, la al menos una materia prima se introduce en la impresora 3D que contiene la al menos una boquilla, en la que la al menos una materia prima comprende al menos un aglutinante (B) y al menos un polvo inorgánico (IP), y en la que el al menos un aglutinante (B) comprende al menos un polioximetileno (POM). A continuación, la materia prima se calienta en la impresora 3D y se extruye a través de la boquilla a fin de obtener al menos una hebra extruida. A partir del al menos una hebra extruida, el cuerpo verde tridimensional (GB) se forma capa a capa sobre una placa base (BP) situada en la cámara de construcción, en la que la placa base (BP) comprende el al menos un aglutinante (B) y opcionalmente el al menos un polvo inorgánico (IP). El cuerpo verde tridimensional (GB) y la placa base (BP) se retiran de la cámara de impresión, en la que el cuerpo verde tridimensional (GB) está unido a la placa base (BP). La presente invención se refiere además a un cuerpo verde tridimensional (GB) preparado por medio de este procedimiento y a un cuerpo sinterizado tridimensional preparado a partir del cuerpo verde tridimensional (GB).

Una tarea frecuente en los últimos tiempos es la producción de prototipos y modelos de cuerpos metálicos o cerámicos, en particular de prototipos y modelos que presentan geometrías complejas. Especialmente para la producción de prototipos, es necesario un procedimiento de producción rápido. Para el llamado "prototipado rápido" se conocen distintos procedimientos. Uno de los más económicos es el procedimiento de fabricación con filamento fundido (FFF), también conocido como "modelado por deposición fundida" (FDM).

El procedimiento de fabricación con filamento fundido (FFF) es una tecnología de fabricación aditiva. Un objeto tridimensional se produce extruyendo un material termoplástico a través de una boquilla para formar capas a medida que el material termoplástico se endurece tras la extrusión. La boquilla se calienta para que el material termoplástico supere su temperatura de fusión y/o de transición vítrea y, a continuación, el cabezal de extrusión lo deposita sobre una base para formar el objeto tridimensional por capas. Normalmente, el material termoplástico se selecciona y su temperatura se controla para que se solidifique inmediatamente después de la extrusión o dispensación sobre la base con la acumulación de múltiples capas para formar el objeto tridimensional deseado.

Para formar cada capa, se proporcionan motores de accionamiento para mover la base y/o la boquilla de extrusión (cabezal distribuidor) una respecto a la otra en un patrón predeterminado a lo largo de los ejes x, y y z. El procedimiento de FFF se describió por primera vez en el Documento US 5.121.329. Los materiales típicos para la base son el vidrio o el aluminio con capa de adherencia.

Los materiales típicos para la producción de objetos tridimensionales son materiales termoplásticos. La producción de objetos tridimensionales metálicos o cerámicos por medio de la fabricación con filamento fundido sólo es posible si el material metálico o cerámico tiene un punto de fusión bajo para que pueda ser calentado y fundido por la boquilla. Si el material metálico o cerámico tiene un punto de fusión alto, es necesario proporcionar el material metálico o cerámico en una composición aglutinante de baja fusión para proporcionar fluidez a la boquilla de extrusión. La composición aglutinante suele comprender un material termoplástico. Al depositar la mezcla compuesta de un material metálico o cerámico en un aglutinante sobre una base, el objeto tridimensional formado es un denominado "cuerpo verde" que comprende el material metálico o cerámico en un aglutinante. Para recibir el objeto metálico o cerámico deseado, hay que eliminar el aglutinante por medios químicos o térmicos y, por último, sinterizar el objeto para formar la pieza metálica o cerámica sólida. El objeto tridimensional que se forma tras eliminar el aglutinante es un denominado "cuerpo marrón"; el objeto tridimensional que se forma tras la sinterización es un denominado "cuerpo sinterizado".

El documento WO 2016/012486 describe un procedimiento de fabricación de filamento fundido en el que se utiliza una mezcla que comprende un polvo inorgánico y un aglutinante para producir un cuerpo verde tridimensional. El procedimiento de fabricación de filamento fundido va seguido de una etapa de desbobinado, en la que se elimina al menos parte del aglutinante del cuerpo verde tridimensional para formar un cuerpo marrón tridimensional. La etapa de desbobinado se lleva a cabo tratando el cuerpo verde tridimensional en una atmósfera que comprende un ácido gaseoso y opcionalmente un gas portador a temperaturas de hasta 180°C para evitar la condensación del ácido. Los ácidos adecuados son los ácidos inorgánicos, tal como los halogenuros de hidrógeno y el ácido nítrico, y los orgánicos, como el ácido fórmico y el ácido acético. Tras la etapa de desbobinado, el cuerpo marrón tridimensional formado se sinteriza para formar un cuerpo sinterizado tridimensional.

El documento WO 2017/009190 describe un filamento para el uso en un procedimiento de fabricación de filamento fundido para preparar un cuerpo verde tridimensional. El filamento comprende un material del núcleo que está recubierto con una capa de material de corteza. El material del núcleo comprende un polvo inorgánico y un aglutinante. La preparación del cuerpo marrón tridimensional, así como el cuerpo sinterizado tridimensional, puede prepararse análogamente como se describe en el documento WO 2016/012486. Sin embargo, los filamentos de núcleo-corteza descritos en el documento WO 2017/009190 son más estables y pueden enrollarse fácilmente en una bobina, lo que hace que sean más fáciles de almacenar y procesar que los descritos en el documento WO 2016/012486.

Como se ha descrito anteriormente, el procedimiento FFF/FDM es una de las tecnologías de impresión 3D más utilizadas. Sin embargo, existen diversas variantes del procedimiento FDM/FFF, a veces dichas variantes se resumen bajo el término "procedimiento FDM/FFF", y a veces dichas variantes incluso se consideran técnicas de impresión 3D individuales/diferentes. Una de estas variaciones del procedimiento FDM/FFF comúnmente utilizado puede encontrarse substituyendo el filamento utilizado como "material de partida clásico" dentro de un procedimiento de impresión FDM/FFF por un material granulado. El material granulado puede ser completa o abrumadoramente idéntico en cuanto a su composición química en comparación con el filamento correspondiente utilizado en un procedimiento de impresión FFF/FDM convencional, pero el granulado difiere de los filamentos correspondientes en cuanto a su forma.

5 De acuerdo con una técnica de impresión FDM/FFF convencional en términos de composición química del filamento, pueden emplearse diversos granulados como materiales de partida dentro de una técnica/procedimiento de impresión 3D por extrusión basada en granulados. Los granulados que se emplean suelen estar basados en un polímero, en particular un material termoplástico que puede calentarse a una temperatura superior a su temperatura de fusión y/o de transición vítrea dentro del procedimiento de impresión 3D por extrusión. Los granulados a emplear pueden contener también algún polvo inorgánico tal como metal, aleación metálica o material cerámico, además del polímero antes mencionado, en particular el material termoplástico. Si es así, se obtiene un cuerpo verde 3D mediante el correspondiente procedimiento de impresión 3D. Por analogía con las técnicas convencionales de impresión FFF/FDM, la parte orgánica/polimérica de dicho cuerpo verde 3D puede eliminarse para obtener objetos metálicos o cerámicos 3D, como cuerpos marrones 3D y cuerpos sinterizados 3D.

20 Sin embargo, en los procedimientos de impresión tridimensional (3D) descritos en la técnica anterior, a menudo se producen problemas derivados de la adherencia entre la base y la primera capa de la mezcla extruida que se deposita sobre la base: Por un lado, en caso de que la adherencia entre la primera capa depositada y la base sea demasiado baja, por ejemplo en caso de que la base sea de vidrio, se produce el fenómeno no deseado de "alabeo"; por otro lado, en caso de que la adherencia entre la primera capa depositada y la base sea demasiado fuerte, el objeto tridimensional resultante se daña al separarlo de la base.

30 En el contexto de la presente invención, el término "alabeo" significa un efecto que se produce típicamente mientras las capas depositadas se enfrían sobre la base. Mientras que la base conserva su forma, la mezcla extruida empieza a encogerse, lo que provoca la contracción de las capas depositadas. En caso de que exista una baja adherencia entre la primera capa depositada y la base, las esquinas de la capa depositada se levantan y se despegan parcialmente de la base. Esto suele provocar un cambio de forma de los objetos tridimensionales resultantes (bordes redondeados) y pueden desprenderse por completo. Así, las capas depositadas quedan inutilizables y el procedimiento de impresión debe interrumpirse.

35 A fin de evitar el fenómeno de "alabeo" y mejorar la adherencia entre las capas depositadas y la base, a menudo se aplica una capa de unión de polietileno sobre la base antes de iniciar la deposición de las capas. Sin embargo, con esta capa de unión de polietileno, en muchos casos, la adhesión entre las capas depositadas y la base se vuelve demasiado fuerte, lo que provoca el deterioro del objeto tridimensional al separarlo de la base.

40 Otro problema que surge con frecuencia es la denominada "distorsión" que suele producirse durante la sinterización de un cuerpo marrón tridimensional. Por lo general, las piezas se colocan directamente sobre una placa cerámica para su sinterización. Mientras que la base mantiene su forma o cambia muy poco, el cuerpo marrón tridimensional se contrae durante la sinterización, lo que provoca una fricción entre la base y el cuerpo marrón tridimensional. Como resultado, se producen tensiones en todo el cuerpo marrón tridimensional que provocan deformaciones y fracturas.

Por lo tanto, el objeto subyacente a la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de un cuerpo tridimensional que no tenga las desventajas antes mencionadas de la técnica anterior o que las tenga sólo en una medida significativamente reducida.

45 Este objeto se logra por medio del procedimiento para la producción de un cuerpo verde (GB) tridimensional por medio de un procedimiento de impresión tridimensional (3D) que emplea al menos una materia prima, una cámara construida y una impresora de extrusión tridimensional (impresora 3D) que contiene al menos una boquilla, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas a) a e):

- 50 1. a) introducir la al menos una materia prima en la impresora 3D que contiene la al menos una boquilla, en la que la al menos una materia prima comprende al menos un aglutinante (B) y al menos un polvo inorgánico (IP), y en la que el al menos un aglutinante (B) comprende al menos un polioximetileno (POM),
2. b) calentar la materia prima dentro de la impresora 3D,
3. d) extruir el al menos un granulado calentado obtenido en el etapa c) a través de la al menos una boquilla a fin de obtener al menos una hebra extruida,

4. d) formar el cuerpo verde tridimensional (GB) capa a capa a partir del al menos una hebra extruida obtenido en la etapa c) sobre una placa base (BP) situada en la cámara de construcción, en la que la placa base (BP) comprende el al menos un aglutinante (B) y opcionalmente el al menos un polvo inorgánico (IP), y

5. e) retirar el cuerpo verde tridimensional (GB) y la placa base (BP) de la cámara de impresión, en la que el cuerpo verde tridimensional (GB) está unido a la placa base (BP).

Sorprendentemente, se ha descubierto que, por medio del procedimiento inventivo, la adhesión de la primera capa, formada a partir de al menos una hebra extruida, a la placa base (BP) se incrementa significativamente, también a bajas temperaturas, lo que conduce a una reducción del alabeo del cuerpo verde tridimensional (GB) formado. También se ha descubierto que, en el caso de que la placa base (BP) comprenda al menos un polvo inorgánico (IP), la placa base (BP) tiene una conductividad y una capacidad térmicas mayores, lo que conduce a una distribución más uniforme de la temperatura dentro de la placa base (BP) y, por tanto, a un mayor aumento de la adherencia.

La mayor adherencia permite formar el cuerpo verde (GB) tridimensional inventivo más rápidamente en comparación con los procedimientos de formación de cuerpos verdes tridimensionales descritos en la técnica anterior, lo que ahorra tiempo y dinero. Además, no es necesaria una capa de unión de polietileno.

Además, se ha descubierto sorprendentemente que por medio del procedimiento inventivo también aumenta significativamente la velocidad total de producción del cuerpo sinterizado tridimensional, ya que, tras la impresión, el cuerpo verde tridimensional (GB) puede permanecer unido a la placa base (BP) durante el desbobinado y la sinterización. Por ejemplo, puede extraerse, junto con la placa base (BP), de la cámara de construcción y colocarse directamente en un sistema de horno continuo para su desaglomerado y sinterización. De este modo, el procedimiento inventivo puede automatizarse, lo que también permite ahorrar tiempo y dinero.

Después del desbobinado y la sinterización, la placa base (BP) y el cuerpo sinterizado tridimensional resultante pueden separarse mecánicamente, en el que el cuerpo sinterizado tridimensional resultante muestra menos distorsión en comparación con los cuerpos sinterizados producidos por procedimientos descritos en el estado de la técnica.

La invención se especifica con más detalle a continuación.

De acuerdo con la invención, se produce un cuerpo verde (GB) tridimensional por medio de un procedimiento de impresión tridimensional (3D) que emplea al menos una materia prima, una cámara construida y una impresora de extrusión tridimensional (impresora 3D) que contiene al menos una boquilla.

Como ya se ha descrito anteriormente, la técnica de impresión tridimensional (3D) como tal es conocida por un experto en la materia. En consecuencia, también las materias primas, las cámaras construidas y las impresoras de extrusión tridimensionales (3D) como tales, adecuadas para ser empleadas en dicho procedimiento de impresión 3D, son conocidas por un experto en la materia. Lo mismo ocurre con un cuerpo verde (GB) tridimensional como tal, obtenido por medio de una técnica de impresión 3D, que también es conocida por un experto en la materia. En consecuencia, pueden emplearse impresoras de extrusión 3D convencionales en el procedimiento inventivo y/o un experto en la materia sabe cómo modificar dichas impresoras de extrusión 3D convencionales debido a sus conocimientos técnicos para poder llevar a cabo el procedimiento inventivo.

En el contexto de la presente invención, el término "al menos una materia prima" se entiende que significa exactamente una materia prima, así como dos o más materias primas. En una realización preferente, se emplea una materia prima en el procedimiento de impresión tridimensional (3D). Además, en el contexto de la presente invención, el término "al menos una boquilla" se entiende que significa exactamente una boquilla, así como dos o más boquillas. En una realización preferente, la impresora de extrusión tridimensional contiene una boquilla.

El material de la boquilla puede ser normalmente cualquier material que permanezca sólido durante el funcionamiento de la boquilla e incluye metales y/o cerámicas. El interior de la boquilla puede recubrirse además con un material de revestimiento adecuado, por ejemplo, TiNs, Ni-PTFE (Níquel-politetrafluoroetileno), Ni-PFA (Níquel-perfluoroalcoxi) o similares.

La boquilla puede ser generalmente de cualquier forma o tamaño, dependiendo del procedimiento en el que se utilice. Preferentemente, la boquilla tiene forma cilíndrica.

La boquilla puede tener un diámetro de extrusión en el intervalo de varios cientos de micrómetros a varios milímetros, por ejemplo, en el intervalo de 0,1 mm a 5 mm, preferentemente en el intervalo de 0,2 mm a 4 mm, más preferentemente en el intervalo de 0,3 mm a 2 mm, especialmente preferentemente en el intervalo de 0,4 mm a 1 mm. Preferentemente, el diámetro de extrusión de la boquilla es inferior a 3 mm, más preferentemente inferior a 2 mm y especialmente preferentemente inferior a 1 mm.

El diámetro de alimentación de la boquilla está preferentemente en el intervalo de 1 mm a 20 mm, más preferentemente en el intervalo de 1,5 mm a 15 mm, aún más preferentemente en el intervalo de 2 mm a 12 mm y especialmente preferentemente en el intervalo de 2,5 mm a 10 mm. En el contexto de la presente invención, se entiende por "diámetro

de alimentación de la boquilla" el diámetro entre las paredes interiores de la sección transversal de la al menos una boquilla.

5 La longitud de la boquilla también puede variar mucho dependiendo de la aplicación prevista y puede estar en el intervalo de 1,5 cm a 20 cm, preferentemente en el intervalo de 2 cm a 10 cm y más preferentemente en el intervalo de 2,5 cm a 5 cm.

El procedimiento inventivo comprende las etapas a) a e).

Etapa a)

De acuerdo con la etapa a), la al menos una materia prima se introduce en la impresora 3D que contiene la al menos una boquilla.

10 Como ya se ha mencionado anteriormente, en el contexto de la presente invención, el término "al menos una materia prima" se entiende que significa exactamente una materia prima y mezclas de dos o más materias primas. En una realización preferente, sólo se introduce una materia prima en la impresora 3D que contiene al menos una boquilla.

La al menos una materia prima comprende al menos un aglutinante (B) y al menos un polvo inorgánico (IP), en el que el al menos un aglutinante (B) comprende al menos un polioximetileno (POM).

15 En el procedimiento inventivo, puede utilizarse cualquier polvo inorgánico (IP) conocido. Preferentemente, se usa un polvo inorgánico sinterizable (IP) como el componente (IP). Más preferentemente, el al menos un polvo inorgánico (IP) es un polvo de al menos un material inorgánico seleccionado del grupo que consiste en un metal, una aleación de metal y un precursor de material cerámico, más preferentemente el al menos un polvo inorgánico (IP) es un metal o una aleación de metal, particularmente preferentemente, el al menos un polvo inorgánico (IP) es un metal.

20 "Al menos un polvo inorgánico (IP)" significa precisamente un polvo inorgánico (IP) así como una mezcla de dos o más polvos inorgánicos (IP). Lo mismo se aplica al término "al menos un material inorgánico". Por "al menos material inorgánico" se entiende precisamente un material inorgánico, así como mezclas de dos o más materiales inorgánicos.

25 Por "un metal" se entiende precisamente un metal, así como mezclas de dos o más metales. Un metal como polvo inorgánico (IP) se puede seleccionar de entre cualquier metal de la Tabla Periódica de los elementos en las condiciones de un procedimiento de impresión tridimensional (3D) y que pueda formar objetos tridimensionales. Preferentemente, el metal se selecciona del grupo que consiste en aluminio, itrio, titanio, zirconio, vanadio, niobio, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, hierro, polvo de hierro carbonilo (CIP), cobalto, níquel, cobre, plata, zinc y cadmio; más preferentemente, el metal se selecciona del grupo que consiste en titanio, niobio, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, hierro, polvo de hierro carbonilo (CIP), níquel y cobre. Con especial preferencia, el metal se
30 selecciona del grupo que consiste en el titanio, el hierro y el polvo de hierro carbonilo (CIP).

El polvo de hierro carbonilo (CIP) es un polvo de hierro de gran pureza, preparado por descomposición química de pentacarbonilo de hierro purificado.

35 Por "aleación metálica" se entiende precisamente una aleación metálica, así como mezclas de dos o más aleaciones metálicas. En el contexto del procedimiento inventivo, se entiende por "aleación metálica" una solución sólida o parcialmente sólida, que presenta propiedades metálicas y comprende un metal y otro elemento. "Un metal" significa, como se ha indicado anteriormente, precisamente un metal y también mezclas de dos o más metales. Lo mismo ocurre con "otro elemento". "Otro elemento" significa precisamente otro elemento y también mezclas de dos o más otros elementos.

40 Las aleaciones metálicas de solución sólida presentan una microestructura de fase sólida única, mientras que las aleaciones metálicas de solución sólida parcial presentan dos o más fases sólidas. Estas dos o más fases sólidas pueden estar distribuidas homogéneamente en la aleación metálica, pero también pueden estar distribuidas heterogéneamente en la aleación metálica.

45 Las aleaciones metálicas se pueden preparar de acuerdo con cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, se puede fundir el metal y añadir el otro elemento al metal fundido. Sin embargo, también es posible, añadir el metal y el otro elemento directamente a una mezcla para preparar la al menos una materia prima o, en caso de que la al menos una materia prima sea un filamento que comprenda un material de núcleo (CM) y un material de cubierta (SM), añadir el metal y el otro elemento directamente al material de núcleo (CM) del filamento, en cada caso sin la preparación previa de una aleación metálica. La aleación metálica se formará entonces durante el procedimiento de preparación del objeto tridimensional.

50 Con respecto al metal, se aplican las formas de realización y preferencias para el metal mencionadas anteriormente. El otro elemento puede seleccionarse entre los metales descritos anteriormente. Sin embargo, el otro elemento difiere del metal comprendido en la aleación metálica.

- El otro elemento puede seleccionarse de entre cualquier elemento de la Tabla Periódica, que forme una aleación metálica que sea estable en las condiciones de un procedimiento de impresión tridimensional (3D) o, que sea estable o forme aleaciones estables con el metal en las condiciones de un procedimiento de impresión tridimensional (3D). En una realización preferente de la presente invención, el otro elemento se selecciona del grupo que consiste en los metales antes mencionados, boro, carbono, silicio, fósforo, azufre, selenio y telurio. De manera particularmente preferente, el al menos otro elemento se selecciona del grupo que consiste en los metales antes mencionados, boro, carbono, silicio, fósforo y azufre.
- 5
- Preferentemente, la aleación metálica en el procedimiento de invención comprende acero.
- Por "precursor de material cerámico" se entiende precisamente un precursor de material cerámico, así como mezclas de dos o más precursores de material cerámico. En el contexto de la presente invención, el término "precursor de material cerámico" significa un compuesto no metálico de un metal o un primer metaloide, y un no metal o un segundo metaloide.
- 10
- Por "un metal" se entiende precisamente un metal y también mezclas de dos o más metales. Lo mismo ocurre con "un no metal" y "un primer metaloide", así como con "un segundo metaloide". "Un no metal" significa precisamente un no metal y también mezclas de dos o más no metales. "Un primer metaloide" significa precisamente un primer metaloide y también mezclas de dos o más primeros metaloides. "Un segundo metaloide" significa precisamente un segundo metaloide y también mezclas de dos o más segundos metaloides.
- 15
- Los no metales son conocidos per se por el experto en la materia. El no metal se puede seleccionar entre cualquier no metal de la Tabla Periódica. Preferentemente, el al menos un no metal se selecciona del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre.
- 20
- Los metaloides son conocidos per se por los expertos. El primer metaloide y el segundo metaloide se pueden seleccionar entre cualquier metaloide de la Tabla Periódica. Preferentemente, el primer metaloide y/o el segundo metaloide se seleccionan del grupo que consiste en el boro y el silicio. Debe quedar claro que el primer metaloide y el segundo difieren entre sí. Por ejemplo, si el primer metaloide es boro, entonces el segundo metaloide se selecciona entre cualquier otro metaloide de la Tabla Periódica de los elementos además del boro.
- 25
- El material cerámico obtenido tras la sinterización del precursor de material cerámico puede tener la misma composición química que el precursor de material cerámico o una diferente. Por ejemplo, la sinterización de BaO puede dar lugar a BaO y la sinterización de CaCO₃ puede dar lugar a CaO.
- Si el al menos un polvo inorgánico (IP) comprende un precursor de material cerámico, el precursor de material cerámico se selecciona preferentemente del grupo que consiste en óxidos, carburos, boruros, nitruros y siliciuros. Más preferentemente, el precursor de material cerámico se selecciona del grupo formado por MgO, CaO, SiO₂, Na₂O, K₂O, Al₂O₃, ZrO₂, Y₂O₃, SiC, Si₃N₄, TiB, AlN, CaCO₃, xAl₂O₃·ySiO₂·zH₂O (silicato de aluminio), TiO₂, NaAlSi₃O₈, KAlSi₃O₈, CaAl₂Si₂O₈ (feldespato), óxido de hierro (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄), BaO y sus mezclas. Particularmente preferente, el material cerámico se selecciona del grupo que consiste en Al₂O₃, ZrO₂ e Y₂O₃.
- 30
- Si el polvo inorgánico (IP) comprende un precursor de material cerámico, el material cerámico respectivo obtenido tras la sinterización del precursor de material cerámico puede tener la misma composición química que el precursor de material cerámico o una composición química diferente.
- 35
- Para la preparación del polvo inorgánico (PI), el material inorgánico debe pulverizarse. Para pulverizar el material inorgánico, se puede usar cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el material inorgánico se puede triturar. La molienda se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un molino clasificador, en un molino de martillos o en un molino de bolas.
- 40
- Los tamaños de partícula de los polvos inorgánicos (IP) usado son preferentemente de 0,1 a 80 µm, particularmente preferentemente de 0,5 a 50 µm, más preferentemente de 0,1 a 30 µm, medidos por difracción láser.
- La al menos una materia prima comprende además al menos un aglutinante (B).
- 45
- Por "al menos un aglutinante" se entiende precisamente un aglutinante (B), así como mezclas de dos o más aglutinantes (B).
- De acuerdo con la presente invención, el al menos un aglutinante (B) comprende al menos un polioximetileno (POM).
- Los términos "componente (b1)" y "polioximetileno (POM)" a efectos de la presente invención son sinónimos y se usan indistintamente a lo largo de la presente invención.
- 50
- Preferentemente, el al menos un aglutinante (B) comprende de 50 a 98% en peso, más preferentemente de 60 a 90% en peso, aún más preferentemente de 70 a 85% en peso del al menos un polioximetileno (POM), en base al peso total del aglutinante (B).

"Al menos un polioximetileno (POM)" dentro de la presente invención significa precisamente un polioximetileno (POM) y también mezclas de dos o más polioximetileno (POM).

5 A efectos de la presente invención, el término "polioximetileno (POM)" abarca tanto el polioximetileno (POM) propiamente dicho, es decir, los homopolímeros de polioximetileno (POM), como los copolímeros de polioximetileno (POM) y los terpolímeros de polioximetileno (POM).

Los homopolímeros de polioximetileno (POM) se suelen preparar por medio de la polimerización de un monómero seleccionado de una fuente de formaldehído (b1a).

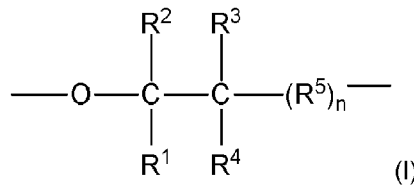
El término "fuente de formaldehído (b1a)" se refiere a sustancias que pueden liberar formaldehído en las condiciones de reacción de la preparación de polioximetileno (POM).

10 Las fuentes de formaldehído (b1a) se seleccionan ventajosamente del grupo de los formales cíclicos o lineales, en particular del grupo constituido por el formaldehído y el 1,3,5-trioxano. Se prefiere especialmente el 1,3,5-trioxano.

15 Los copolímeros de polioximetileno (POM) son conocidos *per se* y están disponibles comercialmente. Se suelen preparar por medio de la polimerización de trioxano como monómero principal. Además, se usan concomitantemente comonómeros. Los monómeros principales se seleccionan preferentemente entre trioxano y otros formales cíclicos o lineales u otras fuentes de formaldehído (b1a).

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

20 De forma muy general, el polioximetileno (POM) preferentemente tiene al menos un 50% en moles de unidades de repetición de -CH₂O- en la cadena principal del polímero. Los copolímeros de polioximetileno (POM) adecuados son en particular los que comprenden las unidades repetitivas -CH₂O- y de 0,01 a 20% en moles, en particular de 0,1 a 10% en moles y muy particularmente preferentemente de 0,5 a 6% en moles de unidades repetitivas de la fórmula (I),



en la que

25 R1 a R4 se seleccionan cada uno independientemente del otro del grupo que consiste en H, alquilo C1-C4 y alquilo C1-C4 sustituido por halógeno;

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

en el que

30 R5a y R5b se seleccionan cada uno independientemente del otro del grupo que consiste en H y alquilo C1-C4 no sustituido o al menos monosustituido,

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

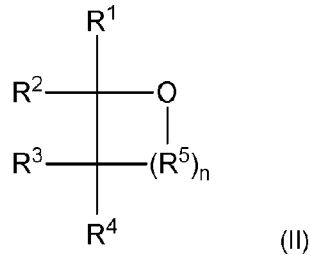
n es 0, 1, 2 o 3;

35 Si n es 0, entonces R⁵ es un enlace químico entre el átomo de carbono adyacente y el átomo de oxígeno. Si R⁵ es un grupo (-CR^{5a}R^{5b}O-), entonces el átomo de oxígeno (O) del grupo -CR^{5a}R^{5b}O- está unido a otro átomo de carbono (C) de la fórmula (I) y no al átomo de oxígeno (O) de la fórmula (I). En otras palabras, la fórmula (I) no comprende compuestos de peróxido. Lo mismo ocurre con la fórmula (II).

40 En el contexto de la presente invención, definiciones tales como alquilo C₁-C₄, como por ejemplo se ha definido anteriormente para los radicales R¹ a R⁴ en la fórmula (I), significan que este sustituyente (radical) es un radical alquilo con un número de átomos de carbono de 1 a 4. El radical alquilo puede ser lineal o ramificado y también opcionalmente cíclico. Los radicales alquilo que tienen tanto un componente cíclico como un componente lineal también entran en esta definición. Los ejemplos de radicales alquilo son metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo.

45 En el contexto de la presente invención, las definiciones, tales como alquilo C₁-C₄ sustituido por halógeno, como por ejemplo se ha definido anteriormente para los radicales R¹ a R⁴ en la fórmula (I), significan que el alquilo C₁-C₄ está sustituido por al menos un halógeno. Los halógenos son F (flúor), Cl (cloro), Br (bromo) e I (yodo).

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

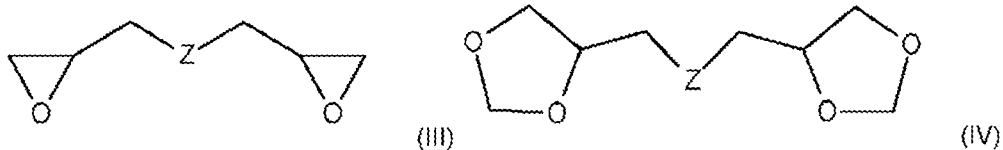


5 en los que R^1 a R^5 y n tienen los significados definidos anteriormente para la fórmula general (I).

Como primeros comonómeros (b1b) se pueden mencionar, por ejemplo, el óxido de etileno, el óxido de 1,2-propileno, el óxido de 1,2-butileno, el óxido de 1,3-butileno, el 1,3-dioxano, el 1,3-dioxolano y el 1,3-dioxipano (= butanodiol formal, BUFO) tales como éteres cíclicos y también oligoformales lineales o poliformales como el polidioxolano o el polidioxipano. el 1,3-dioxolano y el 1,3-dioxipano son primeros comonómeros particularmente preferentes (b1b), muy particularmente preferente es el 1,3-dioxipano como primer comonómero b1b).

Los polímeros de polioximetileno (POM) que se pueden obtener por reacción de una fuente de formaldehído junto con el primer comonómero (b1b) y un segundo comonómero (b1c) son igualmente adecuados. La adición del segundo comonómero (b1c) permite preparar, en particular, terpolímeros de polioximetileno (POM).

15 El segundo comonómero (b1c) se selecciona preferentemente del grupo formado por un compuesto de la fórmula (III) y un compuesto de la fórmula (IV),



en el que

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

en el que

20 R⁶ se selecciona del grupo que consiste en alquileno C₁-C₈ y cicloalquileno C₃-C₈ no sustituidos.

En el contexto de la presente invención, definiciones tales como alquileno C₁-C₈ significan alcanodilo C₁-C₈. El alquileno C₁-C₈ es un hidrocarburo que tiene dos valencias libres y un número de átomos de carbono de 1 a 8. El alquileno C₁-C₈ puede ser ramificado o no ramificado.

25 En el contexto de la presente invención, definiciones tales como cicloalquileno C₃-C₈ significan cicloalcanodilo C₃-C₈. Un cicloalquileno C₃-C₈ es un hidrocarburo cíclico que tiene dos valencias libres y un número de átomos de carbono de 3 a 8. Los hidrocarburos con dos valencias libres, un componente cíclico y otro lineal, y un número de átomos de carbono de 3 a 8 también entran en esta definición.

30 Los ejemplos preferentes del segundo comonómero (b1c) son el etileno diglicidílico, el éter diglicidílico y los diéteres preparados a partir de compuestos de glicidilo y formaldehído, dioxano o trioxano en una proporción molar de 2 : 1 e igualmente diéteres preparados a partir de 2 mol de un compuesto glicidílico y 1 mol de un diol alifático que tenga de 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo el diglicidil éter de etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,3-ciclobutanodiol, 1,2-propanodiol y 1,4-ciclohexanodiol.

35 En una realización preferente, el componente b1) es un copolímero de polioximetileno (POM) preparado por medio de la polimerización de al menos 50% en moles de una fuente de formaldehído, de 0,01 a 20% en moles de al menos un primer comonómero (b1b) y de 0 a 20% en moles de al menos un segundo comonómero (b1c).

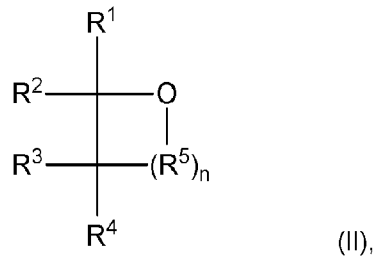
40 En una realización particularmente preferente, el componente (b1) es un copolímero de polioximetileno (POM) preparado por medio de la polimerización de 80 a 99,98% en moles, preferentemente de 88 a 99% en moles de una fuente de formaldehído, de 0,1 a 10% en moles, preferentemente de 0,5 a 6% en moles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

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

5

En una realización preferente, en el al menos un aglutinante (B) el componente (b1) es un copolímero de polioximetileno (POM) que se prepara por polimerización de

- de al menos 50% en moles de una fuente de formaldehído (b1a),
- de 0,01 a 20% en moles de al menos un primer comonomero (b1b) de la fórmula general (II)



10

en la que

R1 a R4 se seleccionan cada uno independientemente del otro del grupo que consiste en H, alquilo C1-C4 y alquilo C1-C4 sustituido por halógeno;

15

R5 se selecciona del grupo que consiste en un enlace químico, un grupo (-CR5aR5b-) y un grupo (-CR5aR5bO-),

en el que

R5a y R5b se seleccionan cada uno independientemente del otro del grupo que consiste en H y alquilo C1-C4 no sustituido o al menos monosustituido,

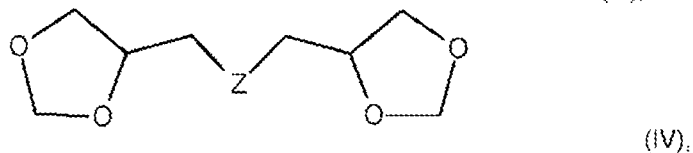
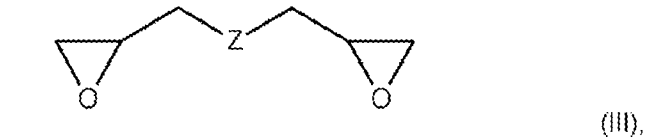
en el que los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en F, Cl, Br, OH y alquilo C1-C4;

20

n es 0, 1, 2 o 3; y

y

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



25

en el que

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

en el que

R6 se selecciona del grupo que consiste en alquileno C1-C8 y cicloalquileno C3-C8 no sustituidos.

En una realización preferente, al menos algunos de los grupos del extremo OH del polioximetileno (POM) están revestidos. Los procedimientos para tapar los grupos terminales OH son conocidos por los expertos. Por ejemplo, los grupos terminales OH se pueden tapar por medio de eterificación o esterificación.

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

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

10 La medición del peso molecular promedio en peso (M_w) y del peso molecular promedio en número (M_n) se lleva a cabo generalmente por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). La GPC también se conoce como cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).

Los procedimientos para la preparación de polioximetileno (POM) son conocidos por los expertos en la técnica.

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

15 Preferentemente, el al menos un aglutinante (B) comprende del 2 al 50% en peso, más preferentemente del 5 al 20% en peso, aún más preferentemente del 5 al 15% en peso del componente (b2).

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

20 Las poliolefinas (PO) son conocidas *per se* y están disponibles comercialmente. Se suelen preparar por medio de la polimerización de monómeros de alqueno C_2-C_8 , preferentemente por medio de la polimerización de monómeros de alqueno C_2-C_4 .

En el contexto de la presente invención, alqueno C_2-C_8 significa hidrocarburos no sustituidos o al menos monosustituidos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y al menos un doble enlace carbono-carbono (doble enlace C-C). "Al menos un doble enlace carbono-carbono" significa precisamente un doble enlace carbono-carbono y también dos o más dobles enlaces carbono-carbono.

25 En otras palabras, alqueno C_2-C_8 significa que los hidrocarburos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono son insaturados. Los hidrocarburos pueden ser ramificados o no ramificados. Los ejemplos de alqueno C_2-C_8 con un doble enlace C-C son el eteno, el propeno, el 1-buteno, el 2-buteno, el 2-metil-propeno (= isobutileno), el 1-penteno, el 2-penteno, el 2-metil-1-buteno, el 3-metil-1-buteno, el 1-hexeno, el 2-hexeno, el 3-hexeno y el 4-metil-1-penteno. Los ejemplos de alqueno C_2-C_8 con dos o más dobles enlaces C-C son aleno, 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-butadieno (= isopreno).

30

Si los alquenos C_2-C_8 tienen un enlace doble C-C, las poliolefinas (PO) preparadas a partir de esos monómeros son lineales. Si en los alquenos C_2-C_8 hay más de un doble enlace, las poliolefinas (PO) preparadas a partir de esos monómeros se pueden reticular. Se prefieren las poliolefinas lineales (PO).

35 También es posible usar copolímeros de poliolefina (PO), que se preparan por medio del uso de diferentes monómeros de alqueno C_2-C_8 durante la preparación de las poliolefinas (PO).

Preferentemente, las poliolefinas (PO) se seleccionan del grupo formado por polimetilpenteno, poli-1-buteno, poliisobutileno, polietileno y polipropileno. Se da especial preferencia al polietileno y al polipropileno, así como a sus copolímeros conocidos por los expertos en la técnica y disponibles en el mercado.

40 Las poliolefinas (PO) se pueden preparar por medio de cualquier procedimiento de polimerización conocido por los expertos, preferentemente por medio de polimerización por radicales libres, por ejemplo, por medio de polimerización en emulsión, en perlas, en solución o a granel. Los posibles iniciadores son, dependiendo de los monómeros y del tipo de polimerización, iniciadores de radicales libres como los compuestos peroxídicos y los compuestos azoicos, las cantidades de iniciador generalmente están comprendidas entre el 0,001 y el 0,5% en peso, en base a los monómeros.

El al menos un aglutinante (B) puede comprender otro polímero (FP) como el componente (b3).

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

Preferentemente, el aglutinante (B) comprende de 0 a 40% en peso, más preferentemente de 2 a 30% en peso, más preferentemente de 3 a 26% en peso, en base al peso total del aglutinante (B), como el componente (b3).

50 Preferentemente, el componente (b3) es al menos un otro polímero (FP). "Al menos un polímero adicional (PF)" dentro de la presente invención significa precisamente un polímero adicional (PF) y también mezclas de dos o más polímeros adicionales (PF).

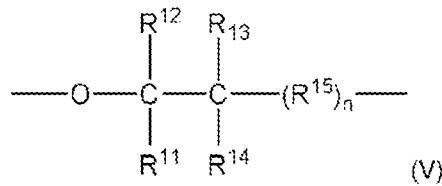
Como ya se ha indicado anteriormente, el al menos otro polímero (FP) difiere del componente (b1), el polioximetileno (POM), y del componente (b2), la poliolefina (PO).

5 El al menos un otro polímero (FP) es preferentemente al menos un polímero adicional (FP) seleccionado del grupo que consiste en un poliéter, un poliuretano, un poliepóxido, una poliamida, un polímero vinilaromático, un poli(éster vinílico), un poli(éter vinílico), un poli((met)acrilato de alquilo) y copolímeros de los mismos.

Preferentemente, el componente (b3), el al menos un polímero adicional (FP), se selecciona del grupo formado por un poli(óxido de alquileo C₂-C₆), un poliuretano alifático, un epóxido alifático no reticulado una poliamida alifática, un polímero aromático vinílico, un poli(éster vinílico) de un ácido carboxílico alifático C₁-C₈, un poli(éter vinílico) de un alquil vinil éter C₁-C₈, un poli(alquil(me)acrilato) de un alquilo C₁₋₈ y copolímeros de los mismos.

10 A continuación, se describen con más detalle otros polímeros (FP) preferentes.

Los poliéteres comprenden unidades repetitivas de la fórmula (V).



en la que

15 R¹¹ a R¹⁴ se seleccionan cada uno independientemente del otro del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄ sustituido por halógeno;

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

en el que

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

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

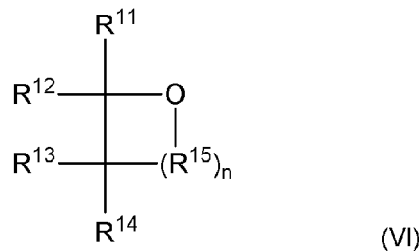
n es 0, 1, 2 o 3;

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

Los poliéteres típicos, así como su preparación, son conocidos por los expertos.

Un poliéter preferente es, por ejemplo, un poli(óxido de alquileo).

30 Los óxidos de polialquileo y su preparación son conocidos por los expertos. Se suelen sintetizar por medio de la interacción de agua y un alcohol bivalente o polivalente con éteres cíclicos, es decir, óxidos de alquileo, de la fórmula general (VI). La reacción está catalizada por un catalizador ácido o básico. La reacción es la denominada polimerización de apertura en anillo del éter cíclico de la fórmula general (VI).



en la que

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

5 Un poli(óxido de alquileno) preferente se deriva de monómeros de la fórmula general (VI) que tienen de 2 a 6 átomos de carbono en el anillo. En otras palabras, preferentemente, el poli(óxido de alquileno) es un poli(óxido de alquileno C₂-C₆). Se da especial preferencia a un poli(óxido de alquileno) derivado de monómeros seleccionados del grupo formado por 1,3-dioxolano, 1,3-dioxipano y tetrahidrofurano (nombre IUPAC: oxolano). En otras palabras, es particularmente preferente que el poli(óxido de alquileno) se seleccione del grupo formado por poli-1,3-dioxolano, poli-1,3-dioxipano y politetrahidrofurano.

10 En una realización, el poli(óxido de alquileno) puede comprender grupos terminales OH. En otra realización, al menos algunos de los grupos del extremo OH del poli(óxido de alquileno) pueden estar tapados. Los procedimientos para tapar los grupos terminales OH son conocidos por los expertos. Por ejemplo, los grupos terminales OH se pueden tapar por medio de eterificación o esterificación.

El peso molecular promedio en número de los productos de condensación resultantes suele estar en el intervalo de 1 000 a 150 000 g/mol, preferentemente de 1 500 a 120 000 g/mol, y más preferentemente de 2 000 a 100 000 g/mol.

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

15 Como poliuretanos se prefieren los poliuretanos alifáticos. Se pueden preparar, por ejemplo, por poliadición de poliisocianatos alifáticos y compuestos polihidroxi alifáticos. Entre los poliisocianatos, diisocianatos de la fórmula general (VII) son preferentes



en el que

20 R⁷ es un alquileno C₁-C₂₀ o cicloalquileno C₄-C₂₀ sustituido o sin sustituir, en el que los sustituyentes se seleccionan del grupo formado por F, Cl, Br y alquilo C₁-C₆.

Preferentemente R⁷ es un alquileno C₂-C₁₂ sustituido o no sustituido o cicloalquileno C₆-C₁₅.

25 En el contexto de la presente invención, definiciones tales como alquileno C₁-C₂₀ significan alcanodilo C₁-C₂₀. El alquileno C₁-C₂₀ es un hidrocarburo que tiene dos valencias libres y un número de átomos de carbono de 1 a 20. El alquileno C₁-C₂₀ puede ser ramificado o no ramificado.

En el contexto de la presente invención, definiciones tales como cicloalquileno C₄-C₂₀ significan cicloalcanodilo C₄-C₂₀. Un cicloalquileno C₄-C₂₀ es un hidrocarburo cíclico que tiene dos valencias libres y un número de átomos de carbono de 4 a 20. Los hidrocarburos que tienen dos valencias libres, un componente cíclico y también uno lineal y un número de átomos de carbono de 4 a 20 también entran en esta definición.

30 Los diisocianatos preferentes se seleccionan del grupo que consiste en hexametildiisocianato, 2,2,4-trimetil hexametildiisocianato, 2,4,4-trimetil hexametildiisocianato, 1,2-diisocianatometil ciclohexano, 1,4-diisocianatometil ciclohexano e isoforondiisocianato (nombre IUPAC: 5-isocianato-1-(isocianometil)-1,3,3-trimetil-ciclohexano).

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

Los compuestos polihidroxilados adecuados para la preparación de poliuretanos alifáticos son, por ejemplo, poliésteres, poliéteres, poliésteramidas o poliacetales o mezclas de los mismos.

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

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

45 Un poliepóxido comprende al menos dos grupos epóxido. Los grupos epóxido también se conocen como grupos glicidilo u oxirano. Por "al menos dos grupos epóxidos" se entiende precisamente dos grupos epóxidos y también tres o más grupos epóxidos.

Los poliepóxidos y su preparación son conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, los poliepóxidos se preparan por medio de la reacción de epíclorhidrina (nombre IUPAC: clormetiloxirano) y un diol, un poliol o un ácido dicarboxílico. Los poliepóxidos así preparados son poliéteres con grupos terminales epóxidos.

Otra posibilidad para preparar poliepóxidos es la reacción de glicidil(met)acrilato (nombre IUPAC: oxiran-2-ilmetil-2-metilprop-2-enoato) con poliolefinas o poliácridatos. El resultado son poliolefinas o poliácridatos con grupos terminales epoxi.

5 Preferentemente, se usan poliepóxidos alifáticos no reticulados. Se prefieren especialmente los copolímeros de epiclorhidrina y 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A).

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

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

Las poliamidas preferentes son las poliamidas semicristalinas o amorfas.

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

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

Si se usan poliamidas obtenibles a partir de ácidos dicarboxílicos y diaminas, los ácidos dicarboxílicos que se pueden usar son ácidos alcanodicarboxílicos que tienen de 6 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono. También son adecuados los ácidos dicarboxílicos aromáticos.

20 Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos que se pueden mencionar en la presente memoria descriptiva son el ácido adípico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, el ácido dodecanedicarboxílico, y también el ácido tereftálico y/o el ácido isoftálico.

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

Otras poliamidas adecuadas son las obtenibles por medio de copolimerización de dos o más de los monómeros mencionados anteriormente y mencionados a continuación, y mezclas de una pluralidad de poliamidas en cualquier proporción de mezcla deseada.

30 Las poliamidas preferentes son la polihexametilenadipamida, la polihexametilenesebacamida y la policaprolactama, así como el nailon-6/6,6, en particular con una proporción del 75 al 95% en peso de unidades de caprolactama.

35 Se da una preferencia particular a las mezclas de nilón-6 con otras poliamidas, en particular con nilón-6/6,6 (PA 6/66), dándose una preferencia particular a las mezclas de 80 a 50% en peso de PA 6 y de 20 a 50% en peso de PA 6/66, en la que la PA 6/66 comprende de 75 a 95% en peso de unidades de caprolactama, sobre la base del peso total de la PA 6/66 en la mezcla.

El siguiente listado, no exhaustivo, comprende las poliamidas antes mencionadas y otras poliamidas adecuadas, así como los monómeros que las componen.

Polímeros AB

- 40 PA 4 Pirrolidona
- PA 6 ε-Caprolactama
- PA 7 Etanolactama
- PA 8 Caprilolactama
- PA 9 Ácido 9-aminopelargónico
- PA 11 Ácido 11-aminoundecanoico
- 45 PA 12 Laurolactama

Polímeros AA/BB:

- 50 PA 46 Tetrametilendiamina, ácido adípico
- PA 66 Hexametilendiamina, ácido adípico
- PA 69 Hexametilendiamina, ácido azelaico
- PA 610 Hexametilendiamina, ácido sebácico
- PA 612 Hexametilendiamina, ácido decanedicarboxílico

- 5 PA 613 Hexametilendiamina, ácido undecanedicarboxílico
- PA 1212 1,12-Dodecanodiamina, ácido decanedicarboxílico
- PA 1313 1,13-Diaminotridecano, ácido undecanedicarboxílico
- PA 6T Hexametilendiamina, ácido tereftálico
- PA MXD6 m-Xilendiamina, ácido adípico
- PA 6I Hexametilendiamina, ácido isoftálico
- PA 6-3-T Trimetilhexametilendiamina, ácido tereftálico
- PA 6/6T (véase PA 6 y PA 6T)
- PA 6/66 (véase PA 66, PA 6 y PA 66)
- 10 PA 6/12 (véase PA 12, PA 6 y PA 66)
- PA 66/6/610 (véase PA 66, PA 6 y PA 610)
- PA 6I/6T (véase PA 6I y PA 6T)
- PA PACM 6 Diaminodieciclohexilmetano, ácido adípico
- PA PACM 12 Diaminodieciclohexilmetano, laurólactama
- 15 PA 6I/6T/PACM como PA 6I/6T + diaminodieciclohexilmetano
- PA 9T 1,9-Nonanodiamina, ácido tereftálico
- PA 12/MACMI Laurólactama, dimetildiaminodieciclohexilmetano, ácido isoftálico
- PA 12/MACMT Laurólactama, dimetildiaminodieciclohexilmetano, ácido tereftálico
- PA PDA-T Fenilendiamina, ácido tereftálico

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

Los polímeros aromáticos vinílicos son poliolefinas que tienen estireno no sustituido o al menos monosustituido como unidad monomérica. Los sustituyentes adecuados son, por ejemplo, alquilos C₁-C₆, F, Cl, Br y OH. Los polímeros aromáticos vinílicos preferentes se seleccionan del grupo formado por poliestireno, poli- α -metilestireno y copolímeros de los mismos con hasta un 30% en peso de comonómeros seleccionados del grupo formado por ésteres acrílicos, acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Los polímeros aromáticos vinílicos están disponibles comercialmente y son conocidos por los expertos en la técnica. La preparación de estos polímeros también es conocida por los expertos en la técnica.

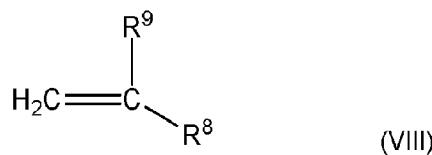
Preferentemente, los polímeros aromáticos vinílicos se preparan por medio de la polimerización de radicales libres, por ejemplo, por medio de la polimerización en emulsión, en perlas, en solución o a granel. Los posibles iniciadores son, dependiendo de los monómeros y del tipo de polimerización, iniciadores de radicales libres tales como compuestos de peróxido y compuestos azoicos con cantidades de iniciador generalmente en el intervalo de 0,001 a 0,5% en peso, en base a los monómeros.

Los poli(ésteres vinílicos) y su preparación son conocidos por los expertos. Los poli(ésteres vinílicos) se preparan preferentemente por medio de la polimerización de ésteres vinílicos. En una realización preferente de la presente invención, los ésteres vinílicos son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos C₁-C₆. Los monómeros preferentes son el acetato de vinilo y el propionato de vinilo. Estos monómeros forman polímeros de poli(acetato de vinilo) y poli(propionato de vinilo).

Los poli(éteres de vinilo) se preparan por medio de la polimerización de monómeros de éter de vinilo. Los poli(éteres vinílicos) y su preparación son conocidos por los expertos. En una realización preferente, los éteres vinílicos son éteres vinílicos de alquil éteres alifáticos C₁-C₈. Los monómeros preferentes son el metil vinil éter y el etil vinil éter, que forman poli(metil vinil éter) y poli(etil vinil éter) durante la polimerización.

Preferentemente, los poli(éteres vinílicos) se preparan por medio de polimerización por radicales libres, por ejemplo, por medio de polimerización en emulsión, en perlas, en solución, en suspensión o a granel. Los posibles iniciadores son, dependiendo de los monómeros y del tipo de polimerización, iniciadores de radicales libres tales como compuestos de peróxido y compuestos azoicos con cantidades de iniciador generalmente en el intervalo de 0,001 a 0,5% en peso, en base a los monómeros.

Los poli(alquil(me)acrilatos) de la presente invención comprenden poli(alquilacrilatos), poli(alquilmecrilatos) y copolímeros de los mismos. El poli(alquil(me)acrilato) comprende unidades derivadas de monómeros de la fórmula (VIII),

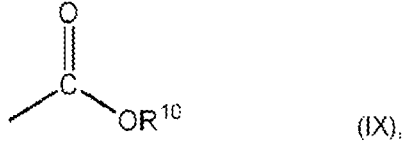


50 en la que
R⁸

se selecciona del grupo que consiste en H y alquilo C₁-C₈, y

R⁹

es un radical de la fórmula (IX)



5 en la que

R¹⁰

es un alquilo C₁-C₁₄,

Preferentemente, R⁸ se selecciona del grupo que consiste en H y alquilo C₁-C₄, particularmente preferentemente R⁸ es H o metilo. Preferentemente, R¹⁰ es un alquilo C₁-C₈, particularmente preferentemente, R¹⁰ es metilo o etilo.

10 Si R⁸ en la fórmula (VIII) es H y R⁹ es un radical de la fórmula (IX) y R¹⁰ en la fórmula (IX) es metilo, entonces el monómero de la fórmula (VIII) es acrilato de metilo.

Si R⁸ en la fórmula (VIII) es H y R⁹ es un radical de la fórmula (IX) y R¹⁰ en la fórmula (IX) es etilo, el monómero de la fórmula (VIII) es acrilato de etilo.

15 Si R⁸ en la fórmula (VIII) es metilo y R⁹ es un radical de la fórmula (IX), entonces los monómeros de la fórmula (VI) son ésteres metacrílicos.

Los poli(alquil(me)acrilatos) comprenden como monómeros preferentemente de 40 a 100% en peso de ésteres metacrílicos, particularmente preferentemente de 70 a 100% en peso de ésteres metacrílicos y más preferentemente de 80 a 100% en peso de ésteres metacrílicos, cada uno en base a la cantidad total de los poli(alquil(me)acrilatos).

20 En otra realización preferente, los poli(alquil(me)acrilatos) comprenden como monómeros de 20 a 100% en peso de acrilato de metilo, acrilato de etilo o una mezcla de los mismos, preferentemente de 40 a 100% en peso de acrilato de metilo, acrilato de etilo o una mezcla de los mismos y particularmente preferentemente de 50 a 100% en peso de acrilato de metilo, acrilato de etilo o mezclas de los mismos, cada uno en base al peso total del poli(alquil(me)acrilato).

25 Tales polímeros de monómeros de la fórmula (VIII) con o sin otros monómeros se pueden preparar en una polimerización convencional, preferentemente de radicales libres, por ejemplo, una polimerización en emulsión, en perlas, en solución o a granel (compárese Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology* 3ra Ed., Vol. 1., págs. 330 a 342, Vol. 18, págs. 720 a 755, J. Wiley; H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, *Acryl- und Methacrylverbindungen*). Los posibles iniciadores en función de los monómeros y del tipo de polimerización son los iniciadores de radicales libres, tales como los compuestos peroxi o peroxo y los compuestos azoicos. En general, la cantidad de iniciador está comprendida en el intervalo entre el 0,001 y el 0,5% en peso, basado en los monómeros.

30 Iniciadores adecuados para una polimerización en emulsión son, por ejemplo, peroxodisulfatos y sistemas redox para una polimerización en masa no sólo peróxidos, tales como peróxido de dibenzoilo o peróxido de dilauroilo, sino también compuestos azoicos, por ejemplo, azobisisobutirodinitrilo, de forma similar en el caso de la polimerización en solución o en perlas. El peso molecular se puede regular mediante el uso de reguladores convencionales, en particular mercaptanos, por ejemplo, dodecilmercaptano.

35 Preferentemente, la polimerización se lleva a cabo a temperaturas elevadas, por ejemplo, superiores a 50 °C. El peso molecular promedio en peso (Mw) se encuentra en general en el intervalo de 2.000 a 5.000.000 g/mol, preferentemente de 20.000 a 3.000.000 g/mol (determinación por dispersión de luz; compárese HoubenWeyl, *Methoden der Org. Chemie*, 4ta edición, Volumen 14/1, Georg Thieme-Verlag Stuttgart 1961).

40 Los expertos en la técnica saben que los monómeros descritos anteriormente para la preparación de los componentes (b1), (b2) y (b3) pueden sufrir cambios en su estructura durante la reacción de polimerización. Por consiguiente, las unidades de construcción de los polímeros no son las mismas que los monómeros de los que derivan. Sin embargo, los expertos en la técnica saben qué monómeros corresponden a cada unidad de construcción de los polímeros.

45 En las condiciones de composición o procesamiento por impresión tridimensional (3D), prácticamente no se produce transacetalización entre el componente (b1), el polioximetileno (POM), y el componente (b3), el al menos otro polímero (FP), es decir, prácticamente no se produce intercambio de unidades de comonómero.

El al menos un aglutinante (B) puede comprender además de (b1), los componentes (b2) y/o (b3). En otra realización, el aglutinante (B) comprende, además de (b1), los componentes (b2) y/o (b3).

En una realización preferente, el al menos un aglutinante (B) comprende, además de (b1), de 5 a 20% en peso del componente (b2), en base al peso total del aglutinante (B), y/o de 2 a 30% en peso del componente (b3), en base al peso total del aglutinante (B).

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

(b2) es al menos una poliolefina (PO) y

(b3) es al menos un otro polímero (FP)

En otra realización preferente, el al menos un aglutinante (B) comprende

10 (b1) de 50 a 98% en peso de al menos un polioximetileno (POM) basado en el peso total del al menos un aglutinante (B),

(b2) de 2 a 50% en peso de al menos una poliolefina (PO) basado en el peso total del al menos un aglutinante (B),

(b3) de 0 a 40% en peso de al menos otro polímero (FP) basado en el peso total del al menos un aglutinante (B).

15 La al menos una materia prima puede tener cualquier forma deseada. Preferentemente, la al menos una materia prima es al menos un filamento o al menos un granulado, más preferentemente la al menos una materia prima es al menos un granulado.

20 Por "al menos un filamento" se entiende precisamente un filamento y también mezclas de dos o más filamentos. Lo mismo ocurre con "al menos un granulado". Por "al menos un granulado" se entiende precisamente un granulado y también mezclas de dos o más granulados.

En caso de que la materia prima sea al menos un granulado, éste se introduce en la impresora 3D desde una tolva.

El al menos un granulado puede comprender el al menos un aglutinante (B) y el al menos un polvo inorgánico (IP) en cualquier cantidad deseada.

25 En una realización preferente, el al menos un granulado comprende del 30 al 70 % en volumen del al menos un polvo inorgánico (IP) y del 30 al 70 % en volumen del al menos un aglutinante (B), preferentemente del 40 al 65 % en volumen del al menos un polvo inorgánico (IP) y del 35 al 60 % en volumen del al menos un aglutinante (B), basándose en el volumen total del al menos un granulado.

En caso de que la materia prima sea al menos un filamento, éste se introduce en la impresora 3D enrollándolo desde una bobina.

30 El filamento puede tener cualquier diámetro que los expertos en la técnica consideren apropiado. Preferentemente, el diámetro del al menos un filamento es de 1,5 a 3,5 mm, más preferentemente de 1,6 a 3,2 mm, más preferentemente de 1,7 a 3,1 mm.

35 En una realización preferente, el al menos un filamento comprende del 30 al 70 % en volumen del al menos un polvo inorgánico (IP) y del 30 al 70 % en volumen del al menos un aglutinante (B), preferentemente del 40 al 65 % en volumen del al menos un polvo inorgánico (IP) y del 35 al 60 % en volumen del al menos un aglutinante (B), basándose en el volumen total del al menos un filamento.

En otra realización preferente, el al menos un filamento comprende un material del núcleo (CM) revestido con una capa de material de la cubierta (SM), en el que

40 el material del núcleo (CM) comprende del 30 al 70 % en volumen del al menos un polvo inorgánico (IP), y del 30 al 70 % en volumen del al menos un aglutinante (B), basándose en el volumen total del material del núcleo (CM), y

el material de la cubierta (SM) comprende del 75 al 100 % en volumen de al menos un polímero termoplástico (TP), del 0 al 20 % en volumen del al menos un polvo inorgánico (IP), y del 0 al 25 % en volumen de al menos un aditivo, basándose en el peso total del material de la cubierta (SM).

45 La capa de material de la cubierta (SM) puede tener cualquier espesor que los expertos en la técnica consideren apropiado. Preferentemente, el espesor de la capa de material de la cubierta (SM) es de 0,01 a 0,5 mm, más preferentemente de 0,02 a 0,3 mm, lo más preferente de 0,025 a 0,25 mm.

50 El material del núcleo (CM) puede tener cualquier diámetro que los expertos en la técnica consideren apropiado. Preferentemente, el diámetro del material del núcleo es de 1,3 a 3,0 mm, más preferentemente de 1,4 a 2,95 mm, y lo más preferente de 1,5 a 2,9 mm.

El material de la cubierta (SM) comprende de 75 a 100% en volumen, preferentemente de 85 a 100% en volumen, más preferentemente de 95 a 100% en volumen, en base al volumen total del material de la cubierta (SM) de al menos un polímero termoplástico (TP).

5 Como polímero termoplástico (TP), los expertos en la técnica pueden seleccionar cualquier polímero termoplástico técnicamente apropiado.

El polímero termoplástico (TP) puede ser idéntico a uno de los polímeros usados en el aglutinante (B).

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

10 El al menos un polímero termoplástico (TP) puede comprender homopolímeros termoplásticos, copolímeros termoplásticos, así como mezclas de polímeros termoplásticos.

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

15 Más preferentemente, el polímero termoplástico (TP) se selecciona del grupo del polioximetileno (POM), polipropileno y/o ácido poliláctico (PLA) y combinaciones de los mismos.

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

El al menos un polvo inorgánico (IP) en el material de la cubierta (SM) es idéntico al polvo inorgánico (IP) en el material del núcleo (CM).

20 Preferentemente, el material de la cubierta (SM) no contiene nada del al menos un polvo inorgánico (IP).

Sin embargo, en la realización del filamento en la que el material de la cubierta no contiene ninguno del al menos un polvo inorgánico (IP) puede haber trazas de polvo inorgánico (IP) presentes en el material de la cubierta (SM) de menos de 1% en volumen, en base al volumen total del material de la cubierta (SM).

25 El material de la cubierta (SM) además comprende de 0 a 25% en volumen, preferentemente de 0 a 15% en volumen, más preferentemente de 0 a 5% en volumen, en base al peso total del material de la cubierta (SM) del al menos un aditivo (A).

"Al menos un aditivo (A)" de acuerdo con la presente invención significa precisamente un aditivo (A) y también mezclas de dos o más aditivos (A).

30 Preferentemente, el al menos un aditivo (A) se selecciona del grupo que consiste en dispersantes, estabilizantes, pigmentos y adherentes.

35 El aditivo (A) se puede seleccionar entre dispersantes conocidos. Algunos ejemplos son el óxido de polietileno oligomérico con un peso molecular bajo de 200 a 600 g/mol, el ácido esteárico, las estearamidas, los ácidos hidroxisteáricos, los alcoholes grasos, los alcoholes grasos, los ésteres de ácidos grasos, los sulfonatos y los copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno y también, de forma particularmente preferente, el poliisobutileno.

Además, el aditivo (A) se puede seleccionar entre estabilizadores, como estabilizadores UV y/o antioxidantes.

El aditivo (A) se puede seleccionar entre pigmentos, tales como colorantes orgánicos y/o pigmentos inorgánicos.

40 Además, el aditivo (A) se puede seleccionar a partir de agentes de pegajosidad, como polímeros con una temperatura de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente, que es preferentemente inferior a 25 °C y/o derivados de terpeno.

El aditivo (A) también se puede seleccionar de entre los agentes de pegajosidad desvelados en el documento WO 2013/117428 A1. Un ejemplo de adhesivo comercial es Acronal® A107.

45 En base al documento WO 2013/117428 A1 y por medio de la aplicación de las definiciones de los componentes de los agentes adherentes en el documento WO 2013/117428 A1, como adhesivos se aplican preferentemente dispersiones que comprenden al menos un polimerizado disperso soluble en agua con un peso molecular medio ponderado inferior a 50 y una temperatura de transición glas superior o igual a -40 °C hasta inferior o igual a 0 °C, preferentemente superior o igual a -35 °C o igual a 0 °C, preferentemente de una mezcla de monómeros que comprende

(c1a) al menos un 40% en peso de al menos un (me)acrilato de alquilo C1 a C20

(c1b) de 0% a 30% en peso de al menos un aromato de vinilo

(c1c) al menos un 0,1% en peso de al menos un monómero ácido

(c1d) 0 a 50 % en peso de otros monómeros,

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

- 5 Además, los adhesivos se pueden aplicar como se describe en el documento US 4.767.813 y como se especifica en los 3 párrafos siguientes.

De acuerdo con el documento US 4.767.813 el agente adhesivo puede ser colofonia o un derivado de la colofonia con una temperatura de reblandecimiento del anillo y la bola de aproximadamente 25 a 110 °C, preferentemente de aproximadamente 50 a 110 °C.

- 10 Entre los agentes de pegajosidad adecuados se incluyen la colofonia, los ésteres hidrogenados de colofonia, el glicerol de colofonia, tales como los ésteres triglicéricos de colofonia, los ésteres alquilénicos C2-3 de colofonia, tales como los ésteres trietilénicos de glicol de colofonia y los ésteres tripropilénicos de glicol de colofonia; las sales de colofonia, las sales desproporcionadas de colofonia, el pentaeritritol y las resinas de politerpeno, incluidos el alfa y el beta pineno. Las resinas adecuadas se venden con los nombres comerciales Staybelite Ester 3, Staybelite Ester 10, Pentalyn H y Herculyn D.

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

20 **Etapa b): aminación**

De acuerdo con la etapa b), la al menos una materia prima se calienta dentro de la impresora 3D.

El calentamiento de la al menos una materia prima de acuerdo con la etapa b) se realiza preferentemente dentro de la al menos una boquilla de la impresora 3D.

- 25 Para ello, la al menos una boquilla se calienta preferentemente de modo que la al menos una materia prima esté presente dentro de la al menos una boquilla en forma fundida, por ejemplo, la al menos una boquilla se calienta por medio de calentadores eléctricos. El calor de los calentadores eléctricos en la al menos una boquilla está preferentemente aislada, de modo que la al menos una materia prima no se ablanda antes de llegar a la al menos una boquilla.

- 30 Por lo tanto, la al menos una boquilla tiene preferentemente al menos dos regiones, estando la al menos una materia prima en forma sólida en la primera región y estando la al menos una materia prima presente en forma fundida en la segunda región de la al menos una boquilla. Dentro de la boquilla, la transición entre la condición sólida y la condición fundida de la al menos una materia prima es continua.

- 35 Preferentemente, la al menos una materia prima se calienta a una temperatura superior a la temperatura de fusión del al menos un aglutinante (B). En caso de que al menos una materia prima sea al menos un filamento que comprenda un material de núcleo (CM) y un material de cubierta (SM), la al menos una materia prima se calienta a una temperatura superior a la temperatura de fusión del al menos un aglutinante (B) y del al menos un polímero termoplástico (TP).

- 40 Los procedimientos para la determinación de las temperaturas de fusión del al menos un aglutinante (B) y del al menos un polímero termoplástico (TP) son conocidos por el experto. Por ejemplo, la temperatura de fusión del al menos un aglutinante (B) y del al menos un polímero termoplástico (TP) puede estimarse por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En una realización preferente del procedimiento de invención, en la etapa de procedimiento b) la al menos una materia prima se calienta a una temperatura que es al menos 1 °C, preferentemente al menos 5 °C y particularmente preferentemente al menos 10 °C por encima del punto de fusión del aglutinante (B).

- 45 En otra realización preferente, la al menos una materia prima se calienta a una temperatura comprendida en el intervalo entre 140 y 250 °C, preferentemente entre 160 y 245 °C.

Etapa c)

En la etapa c), la al menos una materia prima calentada obtenida en la etapa b) se extruye a través de la al menos una boquilla para obtener al menos una hebra extruida.

La al menos una hebra extruida generalmente se endurece rápidamente después de la extrusión a través de la al menos una boquilla y se extruye en aproximadamente el mismo espesor que el diámetro de alimentación de la boquilla. Preferentemente, el espesor del al menos una hebra extruida está comprendido entre 20 µm y 1,5 mm, preferentemente entre 100 µm y 800 µm.

- 5 La superficie total del al menos una hebra extruida está compuesta preferentemente por el al menos un polvo inorgánico (IP), el al menos un aglutinante (B), si está presente, el al menos un polímero termoplástico (TP) y, si está presente, el al menos un aditivo (A).

10 El área de la superficie del al menos una hebra extruida que está cubierta por el al menos un polvo inorgánico (IP) constituye preferentemente al menos el 30%, más preferentemente al menos el 35% del área total de la superficie del al menos una hebra extruida.

Además, el área en la superficie del al menos una hebra extruida que está cubierta por el al menos un polvo inorgánico (IP) preferentemente no constituye más del 80%, más preferentemente no más del 70% del área de superficie total del al menos una hebra extruida.

- 15 En una realización preferente, el área de la superficie del al menos una hebra extruida que está cubierta por el al menos un polvo inorgánico (IP) constituye preferentemente del 30 al 80%, más preferentemente del 35 al 70% del área total de la superficie del al menos una hebra extruida.

Si el al menos un polvo inorgánico (IP) se selecciona del grupo formado por un metal o una aleación de metales, el área superficial del al menos un polvo inorgánico (IP) en relación con el área superficial total del al menos una hebra extruida puede determinarse por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM).

20 **Etapa d)**

De acuerdo con la etapa d), el cuerpo verde tridimensional (GB) se forma capa por capa a partir de al menos una hebra extruida obtenida en la etapa c). La formación del cuerpo verde (GB) tridimensional suele llevarse a cabo por medio de la "técnica de aditivos por capas" depositando la hebra extruida sobre una placa base (BP) situada en la cámara de construcción.

- 25 La "técnica de aditivos basada en capas", a efectos de la presente invención, es una técnica en la que una primera capa de hebras extruidas se deposita sobre una placa base (BP) en una cámara de construcción para formar una primera capa de hebras extruidas, seguida de la deposición de una segunda capa de hebras extruidas sobre la primera capa de hebras extruidas, seguida de la deposición de una tercera capa de hebras extruidas y así sucesivamente. El número de capas depositadas por medio de la técnica aditiva basada en capas depende del tamaño del cuerpo verde (GB) tridimensional. Además, el número de capas depende del espesor de las capas depositadas.
- 30

El espesor de la capa suele estar en el mismo intervalo que el espesor del al menos una hebra extruida obtenido en la etapa c).

La temperatura de la cámara de construcción suele estar comprendida en el intervalo de 30 a 100°C, preferentemente de 40 a 90°C, y particularmente preferentemente de 50 a 80°C.

- 35 En sumario, en las etapas a) a d) del procedimiento de la presente invención, la al menos una materia prima generalmente está inicialmente presente en un estado sólido y posteriormente fundida, posteriormente impresa por extrusión de hebras, que se aplican capa por capa para formar el cuerpo verde tridimensional (GB).

El cuerpo verde tridimensional (GB) se forma capa a capa sobre una placa base (BP). La placa base (BP) se encuentra en la cámara construida.

- 40 La placa base (BP) comprende el al menos un aglutinante (B) y opcionalmente el al menos un polvo inorgánico (IP). Puede comprender al menos un aglutinante (B) y, opcionalmente, al menos un polvo inorgánico (IP) en las cantidades deseadas.

Preferentemente, la placa base (BP) comprende de 0 a 70 % en volumen del al menos un polvo inorgánico (IP) y de 30 a 100 % en volumen del al menos un aglutinante (B), más preferentemente del 30 al 70 % en volumen del al menos un polvo inorgánico (IP) y del 30 al 70 % en volumen del al menos un aglutinante (B) y más preferentemente del 40 al 65 % en volumen del al menos un polvo inorgánico (IP) y del 35 al 60 % en volumen del al menos un aglutinante (B), basándose en cada caso en el volumen total de la placa base (BP).

45

La placa base (BP) puede ser preparada por moldeo por inyección o por extrusión, más preferentemente por moldeo por inyección. Puede tener el espesor que se desee. Preferentemente, tiene un espesor de 0,5 a 20 mm, más preferentemente de 1 a 15 mm y más preferentemente de 1 a 10 mm.

50

Preferentemente, la placa base (BP) no está fijada de forma irreversible en la cámara construida, lo que significa que puede retirarse de la cámara construida sin sufrir daños.

En una realización preferente, durante las etapas a) a d), la placa base (BP) se fija en una base situada en la cámara construida por medio de abrazaderas. La base se fija preferentemente de forma irreversible en la cámara construida.

Etapas e)

5 de acuerdo con la etapa e), el cuerpo verde tridimensional (GB) y la placa base (BP) se retiran de la cámara construida, en el que el cuerpo verde tridimensional (GB) está unido a la placa base (BP).

A efectos de la presente invención, el término "fijado" significa que preferentemente al menos el 90 % de la superficie inferior del cuerpo verde tridimensional (GB) está fijado a la placa base (BP), más preferentemente al menos el 95 % y más al menos el 99 %, basándose en la superficie inferior total del cuerpo verde tridimensional (GB).

10 Preferentemente, el cuerpo verde tridimensional (GB) y la placa base (BP) se retiran de la cámara construida retirando las abrazaderas por medio de las cuales la placa base (BP) se fija a la base.

Así, es posible que una nueva placa base (BP) para la producción de un nuevo cuerpo tridimensional (GB) pueda ser fijada en la base.

En una realización preferente, la etapa e) es seguido por las etapas f2) a h2)

f2) que separa el cuerpo verde tridimensional (GB) de la placa base (BP),

15 g2) desbobinado del cuerpo verde tridimensional (GB), en el que se forma un cuerpo marrón tridimensional (BB) a partir del cuerpo verde tridimensional (GB), y

h2) sinterizar el cuerpo marrón tridimensional (BB), en el que se forma un cuerpo sinterizado tridimensional a partir del cuerpo marrón tridimensional (BB).

En otra realización más preferente, la etapa e) es seguido por las etapas f1) a h1)

20 f1) Desmoldeo de la placa base (BP) y del cuerpo verde tridimensional (GB) unido a la placa base (BP), en el que se forma un cuerpo marrón tridimensional (BB) a partir del cuerpo verde tridimensional (GB),

g1) sinterizar la placa base (BP) y el cuerpo marrón tridimensional (BB) unido a la placa base (BP), en el que se forma un cuerpo tridimensional sinterizado a partir del cuerpo marrón tridimensional (BB), y

h1) que separa el cuerpo sinterizado tridimensional de la placa base (BP).

25 **Etapas f1) y g2)**

De acuerdo con las etapas f1) o g2), respectivamente, el cuerpo verde tridimensional (GB) y, opcionalmente, la placa base (BP) son desbobinados.

30 A los efectos de la presente invención, se entiende por "desbobinado" la eliminación de al menos una parte del aglutinante (B) y/o, si está presente, al menos una parte del polímero termoplástico (TP) del cuerpo verde tridimensional (GB) a fin de formar un cuerpo marrón tridimensional (BB).

35 Tras la eliminación al menos parcial del aglutinante (B) y/o, si se encuentra presente, al menos una parte del polímero termoplástico (TP), el objeto tridimensional resultante se denomina como un "cuerpo marrón tridimensional". El cuerpo marrón tridimensional (BB) comprende el polvo inorgánico (IP), la fracción del aglutinante (B) y, si se encuentra presente, la fracción del polímero termoplástico (TP) que no se eliminaron durante las etapas f1) o g2) respectivamente.

40 Para eliminar al menos parte del aglutinante (B) en las etapas f1) o g2) respectivamente y/o, si está presente, al menos una parte del polímero termoplástico (TP), el cuerpo verde tridimensional obtenido por medio del procedimiento de impresión tridimensional (3D) se trata preferentemente con una atmósfera que contiene ácido gaseoso. Los procesos apropiados se describen, por ejemplo, en los Documentos US 2009 0288739 366 A1 y US 5.145.900. Las etapas f1) o g2), respectivamente, se llevan a cabo preferentemente a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión del aglutinante (B). Las etapas f1) o g2), respectivamente, se llevan a cabo preferentemente a una temperatura al menos 1 °C por debajo del punto de fusión del aglutinante (B), preferentemente al menos 5 °C por debajo del punto de fusión del aglutinante (B) y particularmente preferentemente al menos 10 °C por debajo del punto de fusión del aglutinante (B).

45 Las etapas f1) o g2), respectivamente, se llevan a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 180 °C y, de manera particularmente preferente, entre 100 y 150 °C. Preferentemente, las etapas f1) o g2), respectivamente, se llevan a cabo durante un período de 0,1 a 24 horas, y especialmente de 0,5 a 12 horas.

El tiempo de tratamiento necesario depende de la temperatura de tratamiento y de la concentración del ácido en la atmósfera de tratamiento, así como del tamaño del cuerpo verde tridimensional (GB).

5 Los ácidos adecuados para las etapas f1) o g2), respectivamente, de la presente invención son, por ejemplo, ácidos inorgánicos que son gaseosos a temperatura ambiente o se pueden vaporizar a la temperatura de tratamiento o por debajo de ella. Algunos ejemplos son los haluros de hidrógeno y el ácido nítrico. Los halogenuros de hidrógeno son el fluoruro de hidrógeno, el cloruro de hidrógeno, el bromuro de hidrógeno y el yoduro de hidrógeno. Los ácidos orgánicos adecuados son los que tienen un punto de ebullición a presión atmosférica inferior a 130 °C, por ejemplo, el ácido fórmico, el ácido acético o el ácido trifluoroacético y mezclas de los mismos. Los ácidos con puntos de ebullición superiores a 130 °C, por ejemplo, el ácido metanosulfónico, también se pueden usar en las etapas f1) o g2),
10 respectivamente, cuando se dosifican como mezcla con un ácido de ebullición más baja y/o agua.

Los ácidos preferentes para las etapas f1) o g2), respectivamente, son el ácido nítrico, una solución al 10% en peso de ácido oxálico en agua o una mezcla al 50% en volumen de ácido metanosulfónico en agua.

Además, el BF₃ y sus aductos con éteres inorgánicos se pueden usar como ácidos.

15 Si se usa un gas portador, el gas portador se hace pasar generalmente a través del ácido y se carga previamente con el ácido. El gas portador, que se ha cargado de este modo con el ácido, se lleva entonces a la temperatura a la que se llevan a cabo las etapas f1) o g2), respectivamente. Esta temperatura es ventajosamente superior a la temperatura de carga para evitar la condensación de los ácidos. Preferentemente, la temperatura a la que se lleva a cabo la etapa d) del procedimiento es al menos 1 °C, particularmente preferentemente al menos 5 °C y más preferentemente al menos 10 °C superior a la temperatura de carga.

20 Es preferente mezclar el ácido con el gas portador por medio de un dispositivo dosificador y calentar la mezcla de gas a una temperatura tal que el ácido ya no se pueda condensar. Preferentemente, la temperatura es al menos 1 °C, particularmente preferentemente al menos 5 °C y más preferentemente al menos 10 °C superior a la temperatura de sublimación y/o vaporización del ácido y/o del gas portador.

25 El gas portador en general es cualquier gas que sea inerte bajo las condiciones de reacción de las etapas f1) o g2), respectivamente. Un gas portador preferente es el nitrógeno.

Es sabido por los expertos en la técnica que no todos los componentes que pueden estar comprendidos por el aglutinante (B) y/o el polímero termoplástico (TP) en diferentes realizaciones de la invención son extraíbles en las etapas f1) o g2), respectivamente, debido a sus propiedades químicas y físicas.

30 Por lo tanto, la parte de aglutinante (B) y/o polímero termoplástico (TP) que se puede eliminar en las etapas f1) o g2), respectivamente, en diferentes realizaciones de la invención puede variar dependiendo de los compuestos específicos usados.

35 Preferentemente, las etapas f1) o g2), respectivamente, se continúa hasta que el aglutinante (B) y/o el polímero termoplástico (TP) se hayan eliminado hasta una extensión de al menos el 40% en peso, más preferentemente al menos el 60% en peso, más preferentemente al menos el 80% en peso, particularmente preferentemente al menos el 90% en peso y más particularmente preferentemente al menos el 95% en peso en base al peso total del aglutinante (B) y/o el polímero termoplástico (TP). Esto se puede comprobar, por ejemplo, con la altura de la disminución de peso.

40 Es sabido por los expertos en la técnica que a las temperaturas de las etapas f1) o g2), respectivamente, el polvo inorgánico (IP) comprendido en el cuerpo verde tridimensional puede sufrir reacciones químicas y/o físicas. En particular, las partículas del polvo inorgánico (IP) se pueden fusionar y el polvo inorgánico (IP) puede sufrir transiciones de fase en estado sólido.

Lo mismo ocurre con el aglutinante (B) y el polímero termoplástico (TP). Durante las etapas f1) o g2), respectivamente, la composición del aglutinante (B) puede cambiar.

45 Por consiguiente, en una realización de la presente invención, el polvo inorgánico (IP), el aglutinante (B) y/o, si está presente, el polímero termoplástico (TP) comprendidos en el cuerpo verde tridimensional (GB) obtenido en la etapa e) difieren del polvo inorgánico (IP) y/o el aglutinante (B) comprendidos en el cuerpo marrón tridimensional obtenido en las etapas f1) o g2), respectivamente.

Etapas g1) y h2)

50 Las etapas f1) o g2), respectivamente, pueden ir seguidos de las etapas g1) o h2), respectivamente, en las que el cuerpo marrón tridimensional se sinteriza para formar un cuerpo sinterizado tridimensional. Las etapas g1) o h2), respectivamente, también se denominan sinterización. Los términos "etapa g1)" o "etapa h2)", respectivamente, y "sinterización" a efectos de la presente invención son sinónimos y se usan indistintamente en toda la invención.

En una realización, el cuerpo marrón tridimensional (BB) puede comprender partes en las que el polvo inorgánico (IP) se selecciona del grupo que consiste en un metal y una aleación de metal y partes en las que el polvo inorgánico (IP)

es un precursor de material cerámico. Las partes en las que el polvo inorgánico (IP) es un precursor de material cerámico pueden retirarse del cuerpo marrón tridimensional antes o después de la sinterización. Preferentemente, las partes en las que el polvo inorgánico (IP) es un precursor de material cerámico se retiran después de la sinterización.

5 Tras la sinterización, el objeto tridimensional es un cuerpo tridimensional sinterizado. El cuerpo sinterizado tridimensional comprende el polvo inorgánico (IP) y está esencialmente libre del aglutinante (B) y, si todavía estaba presente en el cuerpo marrón tridimensional, del polímero termoplástico (TP).

10 "Esencialmente libre del aglutinante (B) y del polímero termoplástico (TP)" de acuerdo con la presente invención significa que el cuerpo tridimensional sinterizado comprende menos del 5% en volumen, preferentemente menos del 2% en volumen, particularmente preferentemente menos del 0,5% en volumen y más preferentemente menos del 0,01% en volumen del aglutinante (B) y del polímero termoplástico (TP).

15 Es sabido por los expertos que durante el procedimiento de sinterización el polvo inorgánico (IP) se sinteriza para dar lugar a un polvo inorgánico sinterizado. Además, durante el procedimiento de sinterización, el polvo inorgánico (IP) puede sufrir reacciones químicas y/o físicas. En consecuencia, el polvo inorgánico (IP) comprendido en el cuerpo marrón tridimensional (BB) suele diferir del polvo inorgánico sinterizado comprendido en el cuerpo sinterizado tridimensional.

20 En una realización de la presente invención, después de las etapas f1) o g2), respectivamente, el cuerpo marrón tridimensional (BB) obtenido en las etapas de procedimiento f1) o g2), respectivamente, se calienta preferentemente de 0,1 a 12 hs, particularmente preferentemente de 0,3 a 6 hs, a una temperatura preferentemente de 250 a 700 °C, particularmente preferentemente de 250 a 600 °C para eliminar completamente el aglutinante residual (B) y el polímero termoplástico (TP).

25 La temperatura, así como la duración y la atmósfera durante la etapa g1) o la etapa h2), respectivamente, dependen del polvo inorgánico (IP) comprendido en la al menos una materia prima. El programa de temperatura del procedimiento de sinterización, la duración y la atmósfera se adaptan en general a las necesidades del polvo inorgánico (IP) comprendido en la al menos una materia prima. Los expertos conocen las condiciones adecuadas para las etapas f1) o g2), respectivamente.

En general, la etapa g1) o la etapa h2), respectivamente, se llevan a cabo bajo la atmósfera de un gas inerte con respecto al polvo inorgánico (IP) y al aglutinante (B). Los gases inertes típicos son, por ejemplo, el nitrógeno y/o el argón.

30 Dependiendo del polvo inorgánico (IP) incluido en la al menos una materia prima, también es posible llevar a cabo la etapa g1) o la etapa h2), respectivamente, en aire, al vacío o en atmósfera de hidrógeno.

La temperatura en las etapas f1) o g2), respectivamente, está en general en el intervalo de 750 a 1600 °C, preferentemente de 800 a 1500 °C y particularmente preferentemente de 850 a 1450°C.

Etapas h1) y f2)

35 En la etapa h1), el cuerpo tridimensional sinterizado se separa de la placa base (BP) y, respectivamente en la etapa h2), el cuerpo verde tridimensional se separa de la placa base (BP).

Preferentemente, la separación se lleva a cabo mecánicamente, más preferentemente por rotura, aserrado, fresado, esmerilado y/o jiggering.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un cuerpo verde tridimensional (GB) por medio de un procedimiento de impresión tridimensional (3D) que emplea al menos una materia prima, una cámara construida y una impresora de extrusión tridimensional (impresora 3D) que contiene al menos una boquilla, el procedimiento comprende las siguientes etapas a) a e):
 - a) introducir la al menos una materia prima en la impresora 3D que contiene la al menos una boquilla, en la que la al menos una materia prima comprende al menos un aglutinante (B) y al menos un polvo inorgánico (IP), y en la que el al menos un aglutinante (B) comprende al menos un polioximetileno (POM),
 - b) calentar la materia prima dentro de la impresora 3D,
 - c) extruir el al menos un granulado calentado obtenido en la etapa c) a través de la al menos una boquilla a fin de obtener al menos una hebra extruida,
 - d) formar el cuerpo verde tridimensional (GB) capa a capa a partir del al menos una hebra extruida obtenido en la etapa c) sobre una placa base (BP) situada en la cámara de construcción, en la que la placa base (BP) comprende el al menos un aglutinante (B) y opcionalmente el al menos un polvo inorgánico (IP), y
 - e) retirar el cuerpo verde tridimensional (GB) y la placa base (BP) de la cámara de impresión, en la que el cuerpo verde tridimensional (GB) está unido a la placa base (BP).

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual
 - i) El tamaño de las partículas de al menos un polvo inorgánico (IP) es preferentemente de 0,1 a 80 μm , preferentemente de 0,5 a 50 μm , más particularmente preferente de 1 a 30 μm .
 - ii) el al menos un polvo inorgánico (IP) es un polvo de al menos un material inorgánico seleccionado del grupo que consiste en un metal, una aleación metálica y un material cerámico, y/o
 - iii) en la etapa b), la al menos una materia prima se calienta a una temperatura superior a la temperatura de fusión del al menos un aglutinante (B), y/o
 - iv) el calentamiento de la al menos una materia prima de acuerdo con la etapa b) se lleva a cabo en el interior de la al menos una boquilla.

3. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el al menos una materia prima es al menos un filamento.

4. El uso de acuerdo con la reivindicación 3 en el cual
 - i) el al menos un filamento comprende del 30 al 70 % en volumen del al menos un polvo inorgánico (IP) y del 30 al 70 % en volumen del al menos un aglutinante (B), preferentemente del 40 al 65 % en volumen del al menos un polvo inorgánico (IP) y del 35 al 60 % en volumen del al menos un aglutinante (B), basándose en el volumen total del al menos un filamento, y/o
 - ii) el diámetro del filamento es de 1,5 a 3,5 mm, preferentemente de 1,6 a 3,2 mm, más preferentemente de 1,7 a 3,1 mm.

5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el al menos un filamento comprende un material del núcleo (CM) revestido con una capa de material de la cubierta (SM), en el que

el material del núcleo (CM) comprende de un 30 a un 70% en volumen del al menos un polvo inorgánico (IP) y de un 30 a un 70% en volumen del al menos un aglutinante (B), basándose en el volumen total del material del núcleo (CM), y

el material de la cubierta (SM) comprende del 75 al 100% en volumen de al menos un polímero termoplástico (TP), del 0 al 20% en volumen del al menos un polvo inorgánico (IP) y del 0 al 25% en volumen de al menos un aditivo (A), basándose en el peso total del material de la cubierta (SM).

6. El uso de acuerdo con la reivindicación 5 en el cual
 - i) el diámetro del al menos un filamento es de 1,5 a 3,5 mm, más preferentemente de 1,6 a 3,2 mm, más preferentemente de 1,7 a 3,1 mm.
 - ii) el diámetro del material del núcleo (CM) es de 1,3 a 3,0 mm, preferente de 1,4 a 2,95 mm, y lo más preferente de 1,5 a 2,9 mm, y/o
 - iii) el espesor de la capa de material de la cubierta (SM) es de 0,01 a 0,5 mm, preferentemente de 0,02 a 0,3 mm, lo más preferente de 0,025 a 0,25 mm, y/o
 - iv) el al menos un polímero termoplástico (TP) del material de la cubierta (SM) se selecciona del grupo del polioximetileno (POM), las poliolefinas (PE) tales como el polipropileno o el polietileno, los poliuretanos (PU), las poliamidas (PA), los poliéteres (PETH), los policarbonatos (PC), y/o los poliésteres (PES) tal como el ácido poliláctico y combinaciones de los mismos, y/o
 - v) el al menos un aditivo (A) del material de la cubierta (SM) se selecciona del grupo formado por dispersantes, estabilizantes, pigmentos y adherentes.

7. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el al menos una materia prima es al menos un granulado.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el al menos un granulado comprende del 30 al 70 % en volumen del al menos un polvo inorgánico (IP) y del 30 al 70 % en volumen del al menos un aglutinante (B), preferentemente del 40 al 65 % en volumen del al menos un polvo inorgánico (IP) y del 35 al 60 % en volumen del al menos un aglutinante (B), basándose en el volumen total del al menos un granulado.
9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la placa base (BP) comprende de 0 a 70 % en volumen del al menos un polvo inorgánico (IP) y de 30 a 100 % en volumen del al menos un aglutinante (B), preferentemente del 30 al 70 % en volumen del al menos un polvo inorgánico (IP) y del 30 al 70 % en volumen del al menos un aglutinante (B) y más preferentemente del 40 al 65 % en volumen del al menos un polvo inorgánico (IP) y del 35 al 60 % en volumen del al menos un aglutinante (B), sobre el volumen total de la placa base (BP).
10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el al menos un aglutinante (B) comprende
- (b1) de 50 a 98% en peso de al menos un polioximetileno (POM) basado en el peso total del al menos un aglutinante (B),
- (b2) de 2 a 50% en peso de al menos una poliolefina (PO) basado en el peso total del al menos un aglutinante (B),
- (b3) de 0 a 40% en peso de al menos otro polímero (FP) basado en el peso total del al menos un aglutinante (B).
11. El uso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el otro polímero (FP) es al menos un otro polímero (FP) seleccionado del grupo que consiste en un poliéter, un poliuretano, un poliepóxido, una poliamida, un polímero aromático vinílico, un poli(éster vinílico), un poli(éter vinílico), un poli(alquil(me)acrilato) y copolímeros de los mismos.
12. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la placa base
- i) tiene un espesor de entre 0,5 y 20 mm, preferentemente entre 1 y 15 mm, más preferentemente entre 1 y 10 mm, y/o
- ii) se prepara por moldeo por inyección o por extrusión, preferentemente por moldeo por inyección.
13. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la etapa e) está seguida por las etapas f1) a h1)
- f1) Desmoldeo de la placa base (BP) y del cuerpo verde tridimensional (GB) unido a la placa base (BP), en el que se forma un cuerpo marrón tridimensional (BB) a partir del cuerpo verde tridimensional (GB),
- g1) sinterizar la placa base (BP) y el cuerpo marrón tridimensional (BB) unido a la placa base (BP), en el que se forma un cuerpo tridimensional sinterizado a partir del cuerpo marrón tridimensional (BB), y
- h1) que separa el cuerpo sinterizado tridimensional de la placa base (BP).
14. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la etapa e) está seguida por las etapas f2) a h2)
- f2) que separa el cuerpo verde tridimensional (GB) de la placa base (BP),
- g2) desbobinado del cuerpo verde tridimensional (GB), en el que se forma un cuerpo marrón tridimensional (BB) a partir del cuerpo verde tridimensional (GB), y
- h2) sinterizar el cuerpo marrón tridimensional (BB), en el que se forma un cuerpo sinterizado tridimensional a partir del cuerpo marrón tridimensional (BB).
15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, en el que la separación se lleva a cabo mecánicamente, preferentemente por rotura, aserrado, fresado, triturado y/o jiggering.