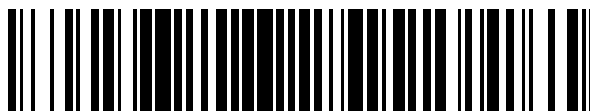


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 270**

51 Int. Cl.:
C08K 5/5317 (2006.01)
B29C 67/00 (2006.01)
B29C 67/04 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
C08L 77/02 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04102457 .1**
96 Fecha de presentación: **02.06.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1505111**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.02.2005**

54 Título: **Polvo de poliamida que contiene un agente ignifugante basado en un fosfonato, procedimiento para su producción y cuerpos moldeados producidos a partir del mismo**

30 Prioridad:
29.07.2003 DE 10334497

45 Fecha de publicación de la mención BOP I:
22.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.11.2012

73 Titular/es:
EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
MONSHEIMER, SYLVIA;
GREBE, MAIK y
BAUMANN, FRANZ-ERICH

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

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

ES 2 391 270 T3

DESCRIPCIÓN

Polvo de poliamida que contiene un agente ignifugante basado en un fosfonato, procedimiento para su producción y cuerpos moldeados producidos a partir del mismo

El invento se refiere a un polvo de polímero constituido sobre la base de una poliamida o de copoliamidas, de manera preferida de una poliamida 12, que contiene un agente ignifugante basado en un fosfonato, a un procedimiento para la producción de este polvo, así como a cuerpos moldeados, que son producidos mediante unos procedimientos que trabajan capa por capa, en los que ciertas zonas se funden o se unen entre sí selectivamente a partir de este polvo. En el caso de los procedimientos que trabajan capa por capa se trata de procedimientos de sinterización selectiva por rayos láser.

La puesta a disposición rápida de prototipos es una misión establecida frecuentemente en los últimos tiempos. Un procedimiento, que es especialmente bien apropiado para la finalidad de la producción rápida de prototipos es la sinterización selectiva con rayos láser. En el caso de este procedimiento, unos polvos de un material sintético se iluminan (irradiar) dentro de una cámara, de una manera selectiva, brevemente con un rayo láser, con lo cual se funden las partículas de polvos, que son afectadas por el rayo láser. Las partículas fundidas se fusionan unas dentro de otras y se solidifican rápidamente de nuevo para formar una masa sólida. Por iluminación repetida de capas que se van aplicando siempre de nuevas, con este procedimiento se pueden producir cuerpos tridimensionales de una manera sencilla y rápida.

El procedimiento de la sinterización con rayos láser (la producción rápida de prototipos, del inglés rapid prototyping) para la producción de cuerpos moldeados a partir de polímeros pulverulentos se describe detalladamente en los documentos de patente de los EE. UU. US 6.136.948 y de solicitud de patente internacional WO 96/06881 (ambos de DTM Corporation). Se reivindican para este uso un gran número de polímeros y copolímeros, tales como p.ej. los de poliacetato, polipropileno, polietileno, ionómeros y poliamida.

En la práctica, en el caso de la sinterización por rayos láser, se ha acreditado sobre todo un polvo de poliamida 12 (PA 12) para la producción de cuerpos moldeados, en particular de piezas componentes técnicas. Las piezas producidas a partir de polvos de PA 12 satisfacen los elevados requisitos que se establecen en lo que se refiere a la sollicitación mecánica, y por consiguiente se asemejan especialmente en sus propiedades a las posteriores piezas producidas en serie, que se elaboran mediante extrusión o moldeo por inyección.

En este caso, es bien apropiado un polvo de PA 12 con un tamaño medio de granos (d_{50}) de 50 a 150 μm , tal como se obtiene por ejemplo de acuerdo con el documento de patente alemana DE 197 08 946 o también con el documento DE 44 21 454. De manera preferida, se emplea en este contexto un polvo de poliamida 12 con una temperatura de fusión de 185 a 189 °C, una entalpía de fusión de 112 J/g y una temperatura de solidificación de 138 a 143 °C, como se describe en el documento de patente europea EP 0 911 142.

Otros procedimientos bien adecuados son el procedimiento SIV tal como se describe en el documento WO 01/38061, o un procedimiento tal como se describe en el documento EP 1015214. Ambos trabajan con un sistema de calefacción laminar por rayos infrarrojos para la fusión del polvo, la selectividad se consigue en el caso del primer documento mediante la aplicación de un agente inhibidor, y en el caso del segundo mediante una máscara. Otro procedimiento adicional, que ha encontrado una gran aceptación en el mercado, es el procedimiento de impresión en 3D (tridimensional) de acuerdo con el documento EP 0 431924; los cuerpos moldeados se forman allí mediante endurecimiento de un agente aglutinante aplicado selectivamente sobre la capa de polvo. Otro procedimiento adicional se describe en el documento DE 10311438; en éste la energía requerida para la fusión se introduce mediante un generador de microondas y la selectividad se consigue mediante la aplicación de un susceptor.

Para estos procedimientos se pueden emplear unos substratos pulverulentos, en particular unos polímeros o copolímeros, seleccionados preferentemente entre el conjunto formado por un poliéster, un poli(cloruro de vinilo), un poliacetal, un polipropileno, un polietileno, un poliestireno, un policarbonato, una poli-(N-metil-metacrilimida) (PMMI), un poli(metacrilato de metilo) (PMMA), un ionómero, una poliamida, copoliésteres, copoliamidas, terpolímeros, copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS) o mezclas de ellos.

A pesar de las ya buenas propiedades de los polvos de polímeros conocidos, los cuerpos moldeados producidos con tales polvos siguen presentando todavía algunas desventajas. En el caso de los polvos de polímeros empleados actualmente son desventajas en particular su inflamabilidad y su combustibilidad fáciles. Esto impide actualmente el empleo de los procedimientos arriba descritos para el empleo en series pequeñas, por ejemplo en la construcción de aviones.

Una misión del presente invento fue, por lo tanto, poner a disposición un polvo de polímero, que tenga una peor inflamabilidad de las piezas producidas a partir de él con uno de los procedimientos arriba descritos. En particular, en este caso, se debe de alcanzar una clasificación según V0 de acuerdo con UL.

Sorprendentemente, se encontró por fin que, mediante una adición de agentes ignífugantes que contienen fosfonatos a ciertos polímeros se pueden producir unos polvos de polímeros, a partir de los cuales se pueden producir cuerpos moldeados mediante unos procedimientos que trabajan capa por capa, en los que se funden o se unen selectivamente ciertas zonas, los cuales alcanzan una clasificación según UL manifiestamente mejor que la de los cuerpos moldeados producidos a partir de polvos de polímeros habituales. De esta manera se puede conseguir p.ej. una clasificación V0 según UL. Es especialmente ventajoso el hecho de que al mismo tiempo permanezcan conservadas las propiedades mecánicas de las piezas componentes. Son objeto del invento unos polvos de polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1-10, un procedimiento para la producción de polvos de polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 11-14, un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados de acuerdo con la reivindicación 15, así como unos cuerpos moldeados de acuerdo con las reivindicaciones 16-21.

Por lo tanto, un objeto del presente invento es un polvo de polímero para la elaboración en un procedimiento que trabaja capa por capa, en el que ciertas zonas se funden o se unen entre sí selectivamente, que está caracterizado porque el polvo contiene por lo menos un polvo de poliamida y por lo menos un agente ignífugante que contiene un fosfonato.

Asimismo, es un objeto del presente invento un procedimiento para la producción de un polvo de polímero conforme al invento, que está caracterizado porque se mezcla por lo menos un polvo de poliamida en presencia de un disolvente, en el que el agente ignífugante que contiene un fosfonato tiene por lo menos una pequeña solubilidad, y porque a continuación se elimina de nuevo el agente dispersante/disolvente. Se da por entendido, que las temperaturas de fusión de los agentes ignífugantes que se han de emplear deben de estar situadas por encima de la temperatura ambiente.

Además, son objeto del presente invento unos cuerpos moldeados, producidos mediante un procedimiento que trabaja capa por capa, en el que ciertas zonas se funden o se unen entre sí selectivamente, los cuales están caracterizados porque ellos contienen un agente ignífugante que contiene un fosfonato y por lo menos una poliamida.

El polvo de polímero conforme al invento tiene la ventaja de que a partir de él se pueden fabricar unos cuerpos moldeados, que son difícilmente inflamables y combustibles, producidos mediante un procedimiento que trabaja capa por capa, en el que ciertas zonas se funden o se unen entre sí selectivamente. Por lo tanto son accesibles unos cuerpos moldeados, que alcanzan una clasificación V0 según UL (acrónimo de Underwriter Laboratories). Mediante una adición de agentes ignífugantes, se empeoran en la mayoría de los casos las propiedades mecánicas de los cuerpos moldeados. Los cuerpos moldeados conformes al invento tienen de todos modos todavía un buen alargamiento de rotura y un módulo de elasticidad disminuido sólo ligeramente en comparación con unos cuerpos moldeados constituidos a base de un material aprestado de un modo no ignífugado. De esta manera, se abren nuevos sectores de uso, que hasta ahora no eran posibles debido a la mala clasificación, en lo que respecta a la combustibilidad.

El polvo de polímero conforme al invento, destinado a la elaboración en un procedimiento que trabaja capa por capa, en el que ciertas zonas se funden o se unen entre sí selectivamente, se distingue por el hecho de que el polvo contiene por lo menos una poliamida o una copoliamida y por lo menos un agente ignífugante que contiene un fosfonato.

Como poliamida, el polvo de polímero conforme al invento contiene de manera preferida una poliamida, que por cada grupo de carboxamida tiene por lo menos 8 átomos de carbono. De manera preferida, el polvo de polímero conforme al invento contiene por lo menos una poliamida, que tiene 10 o más átomos de carbono por cada grupo de carboxamida. De manera muy especialmente preferida, el polvo de polímero contiene por lo menos una poliamida, seleccionada entre una poliamida 612 (PA 612), una poliamida 11 (PA 11) y una poliamida 12 (PA 12).

El polvo de polímero conforme al invento contiene preferiblemente una poliamida con un tamaño medio de partículas de 10 a 250 μm , de manera preferida de 45 a 100 μm , y de manera especialmente preferida de 50 a 80 μm .

Para la sinterización por rayos láser es apropiado en particular un polvo de polímero de una poliamida 12, que tiene una temperatura de fusión de 185 a 189 $^{\circ}\text{C}$, de manera preferida de 186 a 188 $^{\circ}\text{C}$, una entalpía de fusión de 112 ± 17 J/g, de manera preferida de 100 a 125 J/g, y una temperatura de solidificación de 133 a 148 $^{\circ}\text{C}$, de manera preferida de 139 a 143 $^{\circ}\text{C}$. El proceso para la producción del polvo de poliamida, que constituye el fundamento de los polvos de polímeros conformes al invento, es conocido en términos generales, y se puede deducir en el caso de una PA 12, p.ej. de los documentos DE 29 06 647, DE 35 10 687, DE 35 10 691 y DE 44 21 454, que deben de pertenecer al contenido de divulgación del presente invento. El necesario granulado de poliamida se puede adquirir de diferentes fabricantes, por ejemplo un granulado de una poliamida 12 es ofrecido por la entidad Degussa AG bajo el nombre comercial VESTAMID.

El polvo de polímero conforme al invento tiene, referido a la suma de los componentes, que están presentes en el polvo, de manera preferida de 1 a 30 % en peso de por lo menos un agente ignífugante que contiene un fosfonato, de manera preferida de 5 a 20 % en peso de un agente ignífugante que contiene un fosfonato, de manera

especialmente preferida de 8 a 15 % en peso de un agente ignifugante que contiene un fosfonato y de manera muy especialmente preferida de 10 a 12 % en peso de un agente ignifugante que contiene un fosfonato.**

En el caso de una proporción del agente ignifugante que contiene un fosfonato, situada por debajo de 1 % en peso, referida a la suma de los componentes presentes en el polvo, disminuye manifiestamente el deseado efecto de la difícil inflamabilidad y la mala combustibilidad. En el caso de una proporción del agente ignifugante que contiene un fosfonato situada por encima de 30 % en peso, referida a la suma de los componentes presentes en el polvo, se empeoran las propiedades mecánicas, tales como p.ej. el módulo de elasticidad de los cuerpos moldeados producidos a partir de tales polvos.

El agente ignifugante que contiene un fosfonato, contenido en el polvo de polímero conforme al invento, es de manera preferida Antiblaze 1045 o CU, que está disponible comercialmente y que se puede adquirir de la entidad Rhodia.

Para la aplicación del polvo sobre la capa que se ha de elaborar, es ventajoso que el agente ignifugante que contiene un fosfonato envuelva a los granos del polímero, lo que se puede conseguir mediante una mezcladura en húmedo de dispersiones poliméricas en el seno de un disolvente, en el que el agente ignifugante que contiene un fosfonato presenta por lo menos una pequeña solubilidad, puesto que unas partículas aprestadas de esta manera presentan una distribución especialmente buena del agente ignifugante. No obstante, se puede emplear también un polvo con un agente ignifugante constituido sobre la base de un fosfonato, incorporado por composición en masa, y a continuación se puede elaborarlo a la forma de polvo mediante una molienda en frío. Al polvo obtenido de esta manera se le pueden añadir unos adecuados agentes auxiliares del corrimiento, tales como un óxido de aluminio pirógeno, un dióxido de silicio pirógeno o un dióxido de titanio pirógeno.

El polvo de polímero conforme al invento puede tener por lo tanto estas o también otras sustancias auxiliares adicionales y/o un material de carga. Tales sustancias auxiliares pueden ser los agentes auxiliares del corrimiento precedentemente mencionados, tales como p.ej. un dióxido de silicio pirógeno o también ácidos silícicos precipitados. Un dióxido de silicio pirógeno es ofrecido por ejemplo bajo el nombre de producto Aerosil®, con diferentes especificaciones, por la entidad Degussa AG. Preferiblemente, un polvo de polímero conforme al invento contiene menos de 3 % en peso, de manera preferida de 0,001 a 2 % en peso, y de manera muy especialmente preferida de 0,05 a 1 % en peso, de tales sustancias auxiliares, referido a la suma de las poliamidas presentes. Los materiales de carga pueden ser p.ej. partículas de vidrio, de metales o de materiales cerámicos, tales como p.ej. esferas de vidrio o esferas de acero macizas o huecas o una granza metálica o pigmentos cromáticos, tales como p.ej. óxidos de los metales de transición.

Las partículas de materiales de carga tienen en este contexto, de manera preferida, un tamaño medio de granos más pequeño o aproximadamente de igual magnitud que el de las partículas de las poliamidas. De manera preferida, el tamaño medio de granos d_{50} de los materiales de carga debería sobrepasar al tamaño medio de granos d_{50} de las poliamidas en no más de un 20 %, de manera más preferida en no más de un 15 % y de manera muy especialmente preferida en no más de un 5 %. El tamaño de las partículas está limitado en particular por la altura constructiva admisible o respectivamente por el grosor de capa admisible en el equipo que trabaja capa por capa.

De manera preferida, un polvo de polímero conforme al invento contiene menos de 75 % en peso, de manera más preferida de 0,001 a 70 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,05 a 50 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 0,1 a 25 % en peso, de tales materiales de carga, referido a la suma de los componentes presentes.

Al sobrepasarse los límites máximos indicados para las sustancias auxiliares y/o los materiales de carga, según sea el material de carga o la sustancia auxiliar que se emplee, puede llegarse a manifiestos empeoramientos de las propiedades mecánicas de los cuerpos moldeados, que son producidos mediante tales polvos de polímeros.

La producción de los polvos de polímeros conformes al invento es posible de una manera sencilla y se efectúa preferiblemente de acuerdo con el procedimiento conforme al invento para la producción de polvos de polímeros conformes al invento, que está caracterizado porque se mezcla por lo menos una poliamida con por lo menos un agente ignifugante que contiene un fosfonato, de manera preferida mediante una incorporación en húmedo en la mezcla. Por ejemplo, un polvo de polímero obtenido por reprecipitación o molienda se puede disolver o suspender en un disolvente orgánico y mezclar con el agente ignifugante que contiene un fosfonato, o sino el polvo de polímero se puede mezclar en masa con un agente ignifugante que contiene un fosfonato. En el caso de trabajarse en el seno de un disolvente, el agente ignifugante que contiene un fosfonato se presentará disuelto o por lo menos parcialmente disuelto en un disolvente, y se mezclará con una solución, que contiene el polímero, realizándose o bien que la solución que contiene el polímero puede contener a este polímero en estado disuelto y que el polvo de polímero se obtiene por precipitación del polímero a partir de la solución que contiene el agente ignifugante, o bien que la solución puede contener el polímero suspendido como un polvo y que el polvo de polímero se obtiene por eliminación del disolvente.

Una mezcla finamente dividida se puede conseguir, en el modo de realización más sencillo del procedimiento conforme al invento, de las más diferentes maneras conocidas. Así, la mezcladura se puede efectuar como una mezcladura en húmedo en equipos que funcionan lentamente – p.ej. secadores de paletas o mezcladores giratorios de tornillo sinfín (los denominados mezcladores Nauta) – o por dispersamiento del agente ignifugante que contiene un fosfonato y del polvo de polímero en un disolvente orgánico, y por subsiguiente eliminación del disolvente por destilación. En el caso de este modo de proceder, es favorable que el disolvente orgánico disuelva al agente aglutinante que contiene un fosfonato por lo menos en una pequeña concentración, puesto que, al realizar la desecación, el agente ignifugante puede envolver al grano de poliamida. Unos disolventes apropiados para esta variante son por ejemplo alcoholes inferiores con 1 - 3 átomos de C, de manera preferida se puede emplear etanol como disolvente.

El polvo de poliamida puede ser, en el caso de una de estas primeras variantes del procedimiento conforme al invento, un polvo de poliamida ya apropiado como polvo para sinterización por rayos láser, al que se le añade y mezcla sencillamente un agente ignifugante que contiene un fosfonato. Para esto es ventajoso llevar por lo menos parcialmente a disolución o calentar por lo menos al agente ignifugante, con el fin de reducir la viscosidad. En otra forma de realización, también puede haber sido llevado a suspensión el grano de poliamida.

En otra variante adicional del procedimiento, el agente ignifugante que contiene un fosfonato se puede mezclar con una poliamida preferiblemente fundida, mediante incorporación por composición, y la poliamida obtenida que contiene un agente ignifugante, se elabora mediante una molienda (en frío) o una reprecipitación para dar el polvo para sinterización por rayos láser. Usualmente, en el caso del proceso de composición se obtiene un granulado, que se elabora a continuación para dar un polvo de polímero. Esta transformación se puede efectuar p.ej. mediante una molienda o una reprecipitación. La variante del procedimiento, en la que se incorpora por composición el agente ignifugante, tiene, en comparación con el procedimiento puro de mezcladura, la ventaja de que se consigue una distribución más homogénea del agente ignifugante que contiene un fosfonato en el polvo de polímero.

En este caso, para el mejoramiento del comportamiento de corrimiento, al polvo precipitado o molido en frío se le añade un apropiado agente auxiliar del corrimiento, tal como óxido de aluminio pirógeno, dióxido de silicio pirógeno o dióxido de titanio pirógeno.

En otra variante preferida del procedimiento, el agente ignifugante, que contiene un fosfonato, de una solución etanólica del polímero, se añade y mezcla con el polímero ya durante el proceso de precipitación. Un tal proceso de precipitación se describe por ejemplo en los documentos DE 35 10 687 y DE 29 06 647. Mediante este procedimiento se puede precipitar p.ej. una poliamida 12 a partir de una solución etanólica mediante un enfriamiento controlado según un apropiado programa de temperaturas. Acerca de una descripción detallada del procedimiento de precipitación se remite a los documentos DE 35 10 687 o respectivamente DE 29 06 647.

Un experto en la especialidad puede aplicar esta variante de procedimiento en una forma modificada también a un amplio espectro de polímeros, teniendo que escogerse el polímero y el disolvente de tal manera que el polímero se disuelva en el disolvente a una temperatura elevada y que el polímero precipite desde la solución a una más baja temperatura y/o al eliminar el disolvente. Por una adición del agente ignifugante que contiene un fosfonato a esta solución y una subsiguiente desecación, se obtienen los correspondientes polvos de polímeros para sinterización por rayos láser conformes al invento.

Como un agente ignifugante que contiene un fosfonato se puede emplear de manera preferida un fosfonato que contiene estructuras de ésteres cíclicos, p.ej. el Antiblaze 1045®, que es un producto usual en el comercio y que se puede adquirir de la entidad Rhodia.

Para el mejoramiento de la capacidad de elaboración o para la modificación ulterior del polvo de polímero, se le pueden añadir a éste unos pigmentos cromáticos inorgánicos, tales como p.ej. óxidos de metales de transición, agentes estabilizadores, tales como p.ej. fenoles, en particular fenoles impedidos estéricamente, agentes auxiliares de la igualación y del corrimiento, tales como p.ej. ácidos silícicos pirógenos, así como partículas de materiales de carga. De manera preferida, referido al peso total de los componentes en el polvo de polímero, se le añade al polvo de polímero tanta cantidad de estas sustancias, que para los materiales de carga y/o las sustancias auxiliares se mantengan las concentraciones indicadas para el polvo de polímero conforme al invento.

Son objeto del presente invento también unos procedimientos para la producción de cuerpos moldeados mediante una sinterización selectiva por rayos láser, en cuyos casos se emplean unos polvos de polímeros conformes al invento, que contienen el/los polímero(s) y agentes ignifugantes que contienen un fosfonato. En particular, es objeto del presente invento un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados mediante un procedimiento que trabaja capa por capa, en el que se funden o se unen selectivamente unas piezas, un polvo de precipitación que contiene un fosfonato constituido sobre la base de una poliamida 12, que tiene una temperatura de fusión de 185 a 189 °C, una entalpía de fusión de 112 ± 17 J/g y una temperatura de solidificación de 136 a 145 °C, y cuya utilización se describe en el documento US 6.245.281.

Estos procedimientos son sobradamente conocidos y se basan en la sinterización selectiva de partículas de polímeros, realizándose que unas capas de partículas de polímeros se someten durante breve tiempo a una luz láser y de esta manera se unen entre sí las partículas de polímeros, que habían sido sometidas a la luz láser. Mediante la sinterización consecutiva de capas de partículas de polímeros se producen objetos tridimensionales.

5 Detalles acerca del procedimiento para la sinterización selectiva por rayos láser se pueden tomar p.ej. de los documentos US 6.136.948 y WO 96/06881.

Los cuerpos moldeados conformes al invento, que se producen mediante una sinterización selectiva por rayos láser, se distinguen por el hecho de que ellos contienen un agente ignífugante, que contiene un fosfonato, y un polímero.

10 De manera preferida, los cuerpos moldeados conformes al invento contienen por lo menos una poliamida, que por cada grupo de carboxamida tiene por lo menos 8 átomos de carbono. De manera muy especialmente preferida, los cuerpos moldeados conformes al invento contienen por lo menos una poliamida 612, una poliamida 11 y/o una poliamida 12, y por lo menos un agente ignífugante que contiene un fosfonato.

15 Otros procedimientos bien adecuados son el procedimiento SIV tal como se describe en el documento WO 01/38061, o un procedimiento tal como se describe en el documento EP 1 015 214. Ambos trabajan con un sistema de calefacción laminar por rayos infrarrojos para la fusión del polvo, la selectividad se consigue en el caso del primer documento mediante la aplicación de un agente inhibidor, y en el caso del segundo mediante una máscara. Otro procedimiento adicional, que ha encontrado una gran aceptación en el mercado, es el procedimiento de impresión
20 en 3D (tridimensional) de acuerdo con el documento EP 0 431 924; los cuerpos moldeados se forman allí mediante endurecimiento de un agente aglutinante aplicado selectivamente sobre la capa de polvo. Otro procedimiento adicional se describe en el documento DE 103 11 438; allí la energía requerida para la fusión se incorpora mediante un generador de microondas y la selectividad se consigue mediante la aplicación de un susceptor.

25 El agente ignífugante que está presente en el cuerpo moldeado conforme al invento es de manera preferida un fosfonato orgánico que tiene estructuras de ésteres cíclicos. Él contiene entre 10 y 25 % de fósforo, de manera especialmente preferida de 18 a 22 %. Un ejemplo de tal agente ignífugante es el Antiblaze 1045 de la entidad Rhodia.

30 De manera preferida, el cuerpo moldeado conforme al invento tiene, referido a la suma de los componentes presentes en el cuerpo moldeado, de 1 a 50 % en peso de agentes ignífugantes basados en un fosfonato, de manera preferida de 5 a 30 % en peso, de manera especialmente preferida de 8 a 20 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 10 a 12 % en peso.

35 Los cuerpos moldeados pueden contener además materiales de carga y/o sustancias auxiliares, tales como p.ej. agentes estabilizadores térmicos y/o agentes estabilizadores frente a la oxidación tales como p.ej. derivados de fenol impedidos estéricamente. Los materiales de carga pueden ser p.ej. partículas de vidrio o de materiales cerámicos y también partículas metálicas tales como por ejemplo esferas de hierro, o respectivamente unas correspondientes esferas huecas. De manera preferida, los cuerpos moldeados conformes al invento contienen partículas de vidrio, de
40 manera especialmente preferida esferas de vidrio. De manera preferida, los cuerpos moldeados conformes al invento contienen menos de 3 % en peso, de manera preferida de 0,001 a 2 % en peso, y de manera muy especialmente preferida de 0,05 a 1 % en peso, de tales sustancias auxiliares, referido a la suma de los componentes presentes. De manera asimismo preferida, los cuerpos moldeados conformes al invento contienen menos de 75 % en peso, de manera preferida de 0,001 a 70 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,05
45 a 50 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 0,5 a 25 % en peso de tales materiales de carga, referido a la suma de los componentes presentes.

Los siguientes Ejemplos deben de describir el polvo de polímero conforme al invento así como su utilización, sin limitar el invento a estos Ejemplos.

50 La determinación de la superficie específica según BET, llevada a cabo en los siguientes Ejemplos, se efectuó de acuerdo con la norma DIN 66 131. La densidad aparente (a granel) se determinó con un equipo de acuerdo con la norma DIN 53 466. Los valores medidos de la difracción de rayos láser se obtuvieron en un aparato Malvern Mastersizer S, versión 2.18.

55 **Ejemplo 1: Incorporación de Antiblaze® 1045 mediante reprecipitación**

40 kg de una PA 12 no regulada, preparada por polimerización hidrolítica (la preparación de una tal poliamida se describe p.ej. en los documentos DE 2152194, DE 2545267 o DE 3510690) con una viscosidad relativa en solución η_{rel} de 1,61 (en m-cresol acidificado) y con un contenido de grupos extremos de 72 mmol/kg de COOH o
60 respectivamente de 68 mmol/kg de NH₂, se llevan a 145 °C junto con 0,3 kg de IRGANOX® 1098 y 4,44 kg de Antiblaze® 1045, así como con 350 l de etanol, desnaturalizado con 2-butanona, y con un contenido de agua de 1 %, en el transcurso de 5 horas en un recipiente con sistema de agitación que tiene una capacidad de 0,8 m³ (D = 90 cm, h = 170 cm), y se mantienen a esta temperatura durante 1 hora mediando agitación (con un agitador de paletas, d = 42 cm, número de revoluciones = 91 rpm). A continuación, la temperatura de la envoltura se reduce a 120 °C y la temperatura interna se lleva a 120 °C con una velocidad de enfriamiento de 45 °K/h con el mismo número de revoluciones del agitador. Desde este momento, con una igual velocidad de enfriamiento, la temperatura de la
65

envoltura se mantiene a 2K hasta 3K por debajo de la temperatura interna. La temperatura interna se lleva a 117 °C con la misma velocidad de enfriamiento y luego se mantiene constante durante 60 minutos. Después de esto, la temperatura interna se lleva a 111 °C con una velocidad de enfriamiento de 40 °K/h. A esta temperatura se inicia la precipitación, reconocible en el desprendimiento de calor. Después de 25 minutos, disminuye la temperatura interna, lo cual indica el final de la precipitación. Después de un enfriamiento de la suspensión a 75 °C, la suspensión se transfiere a un secador de paletas. El etanol se separa a partir de esto por destilación a 70 °C y 400 mbar, mientras que está funcionando el mecanismo agitador, y el residuo, a continuación, se seca posteriormente durante 3 horas a 20 mbar y 85 °C. Del producto obtenido se llevó a cabo un análisis granulométrico, que proporcionó el siguiente resultado:

10	Análisis granulométrico:	< 32 µm: 8 % en peso, < 40 µm: 17 % en peso, < 50 µm: 46 % en peso, < 63 µm: 85 % en peso, < 80 µm: 95 % en peso, < 100 µm: 100 % en peso,
15	BET:	6,8 m ² /g
	Densidad aparente:	430 g/l
	Difracción de rayos láser: d(10 %): 44 µm, d(50 %): 69 µm, d(90 %): 97 µm	

20 **Ejemplo 2: Incorporación de Antiblaze® 1045 mediante composición, y reprecipitación**

40 kg de una PA 12 (L1600) regulada, preparada por polimerización hidrolítica con una viscosidad relativa en solución η_{rel} de 1,61 (en m-cresol acidificado) y con un contenido de grupos extremos de 106 mmol/kg de COOH o respectivamente de 8 mmol/kg de NH₂, se extruden junto con 0,3 kg de IRGANOX® 245 y 4,44 kg de Antiblaze® 1045 a 225 °C en una máquina de dos árboles para componer (Berstorf ZE25) y en la forma de un cordón se granulan. Esta composición se lleva a 145 °C a continuación con 350 l de etanol, desnaturalizado con 2-butanona, y con un contenido de agua de 1 %, en el transcurso de 5 horas en un recipiente con sistema de agitación que tiene una capacidad de 0,8 m³ (D = 90 cm, h = 170 cm), y se mantienen a esta temperatura durante 1 hora mediando agitación (con un agitador de paletas, d = 42 cm, número de revoluciones = 91 rpm). A continuación, la temperatura de la envoltura se reduce a 120 °C, y la temperatura interna se lleva a 120 °C con una velocidad de enfriamiento de 45 °K/h con el mismo número de revoluciones del agitador. Desde este momento, con igual velocidad de enfriamiento, la temperatura de la envoltura se mantiene a 2K - 3K por debajo de la temperatura interna. La temperatura interna se lleva a 117 °C con igual velocidad de enfriamiento y luego se mantiene constante durante 60 minutos. Después de esto, la temperatura interna se lleva a 111 °C con una velocidad de enfriamiento de 40 K/h. A esta temperatura se inicia la precipitación, reconocible por el desprendimiento de calor. Después de 25 minutos disminuye la temperatura interna, lo cual indica el final de la precipitación. Después de un enfriamiento de la suspensión a 75 °C, la suspensión se transfiere a un secador de paletas. El etanol se separa por destilación a partir de ésta, estando funcionando el mecanismo de agitación a 70 °C / 400 mbar, y el residuo, a continuación, es secado posteriormente durante 3 horas a 20 mbar / 85 °C. Del producto obtenido se llevó a cabo un análisis granulométrico, que proporcionó el siguiente resultado:

40	BET:	7,3 m ² /g
	Densidad aparente:	418 g/l
	Difracción de rayos láser: d(10 %): 36 µm, d(50 %): 59 µm, d(90 %): 78 µm	

45 **Ejemplo 3: Incorporación de Antiblaze® 1045 en una suspensión etanólica**

Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero el agente ignifugante no se añade al comienzo, sino que se añaden 4,44 kg de Antiblaze® 1045 a 75 °C tan sólo después de la precipitación de la suspensión recientemente obtenida de la precipitación en el secador de paletas. La desecación así como el tratamiento ulterior se efectúan tal como se ha descrito en el Ejemplo 1.

50	BET:	5,3 m ² /g
	Densidad aparente:	433 g/l
	Difracción de rayos láser: d(10 %): 40 µm, d(50 %): 61 µm, d(90 %): 79 µm	

55 **Ejemplo 4: Incorporación de Antiblaze® 1045 en una suspensión etanólica**

Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 3, pero se añaden 4,7 kg de Antiblaze® 1045 a 75 °C a la suspensión recientemente obtenida de la precipitación en el secador de paletas y se termina de secar tal como se ha descrito en el Ejemplo 1.

60	BET:	5,1 m ² /g
	Densidad aparente:	422 g/l
	Difracción de rayos láser: d(10 %): 45 µm, d(50 %): 65 µm, d(90 %): 84 µm	

65 **Ejemplo 5: Incorporación de Antiblaze® 1045 en una suspensión etanólica**

Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 3, pero se añaden 4,21 kg de Antiblaze® 1045 a 75 °C a la suspensión recientemente obtenida de la precipitación en el secador de paletas y se termina de secar tal como se ha descrito en el Ejemplo 1.

65	BET:	5,6 m ² /g
	Densidad aparente:	437 g/l

Difracción de rayos láser: d(10 %): 42 µm, d(50 %): 55 µm, d(90 %): 81 µm

Ejemplo 6: Incorporación de Antiblaze® 1045 en una mezcla seca

A 40 kg de un polvo de poliamida 12, producido de acuerdo con el documento DE 29 06 647 con un diámetro medio de granos d_{50} de 53 µm (medido por difracción de rayos láser) y una densidad aparente de acuerdo con la norma DIN 53466 de 443 g/l se les añaden 4.444 g (10 % en peso) de Antiblaze® 1045 por el procedimiento de mezclado en seco mediante utilización de un mezclador Flexomix de la entidad Schugi a 3.000 rpm. En este caso se trata de un tubo descendente con un diámetro de 100 mm, en el que se mueve un rotor con boquillas de atomización. De manera preferida, para esto se calienta el aditivo ignífugo, con el fin de llegar a una viscosidad más baja.

Ejemplo 7: Incorporación de Antiblaze® 1045 en una mezcla seca

A 40 kg de un polvo de copoliamida (Vestamelt 470), producido de acuerdo con el documento DE 29 06 647 con un diámetro medio de granos d_{50} de 78 µm (medido por difracción de rayos láser) y una densidad aparente de acuerdo con la norma DIN 53466 de 423 g/l se les añaden 4.444 g (10 % en peso) de Antiblaze® 1045 por el procedimiento de mezclado en seco mediante utilización de un mezclador Flexomix de la entidad Schugi a 3.000 rpm. En este caso se trata de un tubo descendente con un diámetro de 100 mm, en el que se mueve un rotor con boquillas de atomización. De manera preferida, para esto se calienta el aditivo ignífugo, con el fin de llegar a una viscosidad más baja.

BET: 2,2 m²/g

Densidad aparente: 423 g/l

Difracción de rayos láser: d(10 %): 38 µm, d(50 %): 78 µm, d(90 %): 122 µm

Ejemplo 8: Ejemplo comparativo (que no es conforme al invento)

40 kg de una PA 12 no regulada, preparada mediante polimerización hidrolítica, que tiene una viscosidad relativa en solución η_{rel} de 1,61 (en m-cresol acidificado) y con un contenido de grupos extremos de 72 mmol/kg de COOH o respectivamente de 68 mmol/kg de NH₂, se llevan a 145 °C junto con 0,3 kg de IRGANOX® 1098 en 350 l de etanol, desnaturalizado con 2-butanona, y con un contenido de agua de 1 %, en el transcurso de 5 horas en un recipiente con sistema de agitación que tiene una capacidad de 0,8 m³ (D = 90 cm, h = 170 cm) y se mantienen a esta temperatura durante 1 hora mediante agitación (con un agitador de paletas, d = 42 cm, número de revoluciones = 91 rpm). A continuación, la temperatura de la envoltura se reduce a 120 °C, y la temperatura interna se lleva a 120 °C con una velocidad de enfriamiento de 45 K/h con el mismo número de revoluciones del agitador. Desde este momento, con una igual velocidad de enfriamiento, la temperatura de la envoltura se mantiene a 2K - 3K por debajo de la temperatura interna. La temperatura interna se lleva a 117 °C con la misma velocidad de enfriamiento y luego se mantiene constante durante 60 minutos. Después de esto, la temperatura interna se lleva a 111 °C con una velocidad de enfriamiento de 40 K/h. A esta temperatura se inicia la precipitación, reconocible en el desprendimiento de calor. Después de 25 minutos, disminuye la temperatura interna, lo cual indica el final de la precipitación. Después de un enfriamiento de la suspensión a 75 °C, la suspensión se transfiere a un secador de paletas. El etanol se separa por destilación a partir de esto a 70 °C / 400 mbar, mientras que está funcionando el mecanismo agitador, y el residuo, a continuación, se seca posteriormente durante 3 horas a 20 mbar / 85 °C.

BET: 6,9 m²/g

Densidad aparente: 429 g/l

Difracción de rayos láser: d(10 %): 42 µm, d(50 %): 69 µm, d(90 %): 91 µm

Tratamiento ulterior:

Todas las muestras procedentes de los Ejemplos 1 a 7 se mezclaron en un mezclador Mixaco CM50 D, a 150 rpm, durante 1 minuto, con 0,1 % en peso de Aerosil 200. A continuación, con estos polvos se construyeron en una instalación de sinterización por rayos láser EOSINT P360 unas barras con hombros de acuerdo con la norma ISO 3167 así como unos cuerpos de probeta para protección contra incendios de 80*3,2*10 mm. En las piezas componentes se determinaron los valores mecánicos mediante un ensayo de tracción de acuerdo con la norma EN ISO 527 (Tabla 1). La densidad se determinó de acuerdo con un procedimiento interno simplificado. Para esto, las barras para ensayos de tracción, producidas, se miden de acuerdo con la norma ISO 3167 (multi purpose test specimen = muestra para ensayos de finalidades múltiples), y a partir de esto se calcula el volumen, se determina el peso de las barras para ensayos de tracción, y a partir del volumen y del peso se calcula la densidad.

Tabla 1: Clasificación según UL en las muestras de los Ejemplos 1-7

	Clasificación según UL	Módulo de elasticidad en N/mm ²	Grosor en mm
Piezas a base de un polvo patrón de acuerdo con el Ejemplo 8	Ninguna clasificación	1.601	3,6
Piezas del Ejemplo 1 (reprecipitación)	V0	1.588	3,9
Piezas del Ejemplo 2, (composición y reprecipitación o molienda)	V0	1.711	4,0
Piezas del Ejemplo 3 (suspensión al 10 %)	V0	1.501	4,0
Piezas del Ejemplo 4 (suspensión al 15 %)	V0	1.454	4,1
Piezas del Ejemplo 5 (suspensión al 5 %)	V2	1.673	3,7
Piezas del Ejemplo 6 (mezcla seca)	V0	1.632	3,9
Piezas del Ejemplo 7 (mezcla seca, de copoliamida)	V0	1.207	3,8

Tal como se puede deducir de la Tabla 1, mediante la incorporación y la mezcladura de un agente ignifugante que contiene un fosfonato se consigue el mejoramiento seguidamente descrito. A partir de una concentración de 10 % del agente ignifugante que contiene un fosfonato se alcanza una clasificación V0 según UL. Las piezas componentes sólo son insignificanamente más gruesas, lo que se puede corregir sin embargo mediante reducción de la incorporación de energía por el rayo láser.

5

REIVINDICACIONES

1. Polvo de polímero para la elaboración en un procedimiento de sinterización por rayos láser que trabaja capa por capa, en el que ciertas zonas se funden o se unen entre sí selectivamente,
5 caracterizado porque
el polvo contiene por lo menos un polvo de poliamida y por lo menos un agente ignifugante, que como componente principal tiene un agente ignifugante que contiene un fosfonato, realizándose que el polvo contiene, referido a la suma de los componentes presentes en el polvo, de 1 a 50 % en peso del agente ignifugante basado en un fosfonato.
10
2. Polvo de polímero de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque
él contiene una poliamida, que por cada grupo de carboxamida contiene por lo menos 8 átomos de carbono.
- 15 3. Polvo de polímero de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2,
caracterizado porque
él contiene una poliamida 612, una poliamida 11 o una poliamida 12 o unas copoliamidas que están constituidas sobre la base de las poliamidas precedentemente mencionadas.
- 20 4. Polvo de polímero de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque
el polvo contiene, referido a la suma de los componentes presentes en el polvo, de 5 a 30 % en peso de un agente ignifugante basado en un fosfonato.
- 25 5. Polvo de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4,
caracterizado porque
el polvo contiene una mezcla del agente ignifugante que contiene un fosfonato y de partículas de poliamida.
- 30 6. Polvo de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4,
caracterizado porque
el polvo contiene un agente ignifugante basado en un fosfonato, incorporado en partículas de poliamida.
- 35 7. Polvo de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6,
caracterizado porque
el fosfonato contiene estructuras de ésteres cíclicos.
- 40 8. Polvo de polímero de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 7,
caracterizado porque
él contiene adicionalmente sustancias auxiliares y/o un material de carga.
- 45 9. Polvo de polímero de acuerdo con la reivindicación 8,
caracterizado porque
él contiene como sustancia auxiliar un agente auxiliar del corrimiento.
- 50 10. Polvo de polímero de acuerdo con la reivindicación 8,
caracterizado porque
él contiene como material de carga unas partículas de vidrio.
- 55 11. Procedimiento para la producción de polvos de polímeros de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado porque
por lo menos un polvo de poliamida se mezcla con un agente ignifugante que contiene un fosfonato.
- 60 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11,
caracterizado porque
un polvo de poliamida obtenido mediante reprecipitación o molienda se disuelve o suspende en un disolvente orgánico o se mezcla en masa con el agente ignifugante que contiene un fosfonato.
- 65 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11,
caracterizado porque
el agente ignifugante que contiene un fosfonato se incorpora por composición en una masa fundida de la poliamida, y el granulado obtenido, que contiene un agente ignifugante, se trata ulteriormente mediante precipitación o molienda para dar un polvo de poliamida.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11,
caracterizado porque

un agente ignifugante que contiene un fosfonato se mezcla con una solución, que contiene la poliamida, realizándose o bien que la solución que contiene la poliamida, contiene esta poliamida en estado disuelto y el polvo de poliamida se obtiene por precipitación, o bien que la solución contiene esta poliamida en estado suspendido como un polvo y el polvo de poliamida se obtiene por eliminación del disolvente.

5 15. Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados mediante un procedimiento selectivo de sinterización por rayos láser que trabaja capa por capa, en el que ciertas zonas se funden o se unen entre sí selectivamente, caracterizado porque
10 el polvo contiene por lo menos un polvo de poliamida y por lo menos un agente ignifugante, que tiene como componente principal un agente ignifugante que contiene un fosfonato, y realizándose que el polvo, referido a la suma de los componentes presentes en el polvo, contiene de 1 a 50 % en peso de un agente ignifugante basado en un fosfonato.

15 16. Cuerpo moldeado, producido mediante un procedimiento que trabaja capa por capa de acuerdo con la reivindicación 15.

17. Cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque
20 él se compone de una poliamida, que por cada grupo de carboxamida contiene por lo menos 8 átomos de carbono.

18. Cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 16 ó 17, caracterizado porque
él contiene una poliamida 612, una poliamida 11 y/o una poliamida 12.

25 19. Cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque,
él, referido a la suma de los componentes presentes, contiene de 5 a 20 % en peso de un agente ignifugante constituido sobre la base de un fosfonato.

30 20. Cuerpo moldeado de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 16 hasta 19, caracterizado porque
él contiene materiales de carga.

35 21. Cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 20, caracterizado porque
uno de los materiales de carga lo constituyen unas partículas de vidrio.