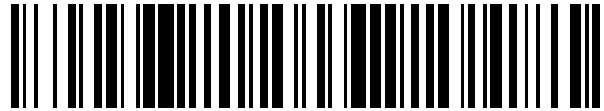


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 852 378**

51 Int. Cl.:

B29B 9/12 (2006.01)

B29C 67/00 (2007.01)

B33Y 70/00 (2010.01)

B29K 77/00 (2006.01)

B29C 64/153 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.01.2018 PCT/EP2018/051860**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2018 WO18141631**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2018 E 18701349 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2020 EP 3576916**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un polvo de poliamida por precipitación**

30 Prioridad:

01.02.2017 EP 17154213

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

13.09.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRAMLICH, SIMON;
MEIER, THOMAS;
GABRIEL, CLAUS y
HERLE, NATALIE BEATRICE JANINE**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 852 378 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 preparación de un polvo de poliamida por precipitación

Descripción

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polvo de poliamida (PP) que contiene al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina y al menos un aditivo (A). Primero, la poliamida parcialmente cristalina (P) y el al menos un aditivo (A) se combinan entre sí en un extrusor y luego se introducen en un disolvente (LM) en el que la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) cristaliza para obtener el polvo de poliamida (PP). Además, la presente invención se refiere al polvo de poliamida (PP) que puede obtenerse de esta manera y al uso del polvo de poliamida (PP) como polvo de sinterización (SP), así como a un procedimiento para preparar un cuerpo moldeado por sinterización selectiva con láser de un polvo de poliamida (PP).

10 La provisión rápida de prototipos recientemente es una tarea muy común. Un procedimiento que es particularmente adecuado para esta denominada "creación rápida de prototipos" es la sinterización selectiva con láser (SLS). Un polvo de plástico se expone selectivamente a un rayo láser en una cámara. El polvo se derrite, las partículas derretidas chocan entre sí y se solidifican nuevamente. La aplicación repetida de polvo plástico y la exposición posterior a un láser permite modelar cuerpos moldeados tridimensionales.

15 El procedimiento de sinterización selectiva con láser para la preparación de cuerpos moldeados a partir de polímeros en polvo se describe en detalle en las publicaciones de patentes US 6,136,948 y WO 96/06881.

20 El documento EP1505111 A1 divulga un procedimiento para preparar un polvo de poliamida para sinterización selectiva con láser, que comprende las etapas: (i) combinar una poliamida parcialmente cristalina (PA12) y un estabilizador (IRGANOX) mediante extrusión de la mezcla; (ii) volver a precipitar la mezcla extrudida mediante el siguiente procedimiento: suspender la mezcla en un disolvente que contiene etanol y 1% de agua; calentar la suspensión a una primera temperatura, en cuyo caso se disuelve la poliamida; enfriar la solución a una segunda temperatura, en cuyo caso se cristaliza la poliamida; y (iii) separar el polvo por destilación del disolvente.

25 Los polvos de poliamida en particular son adecuados como polvos de sinterización en la sinterización selectiva con láser (SLS). La técnica anterior describe diversos polvos de poliamida que se pueden utilizar como polvos de sinterización. Los polvos de poliamida descritos en el estado de la técnica normalmente no están coloreados o están coloreados por coloración posterior.

30 Una desventaja de los polvos de sinterización no coloreados es, en particular, que tienden a decolorarse y/o amarillear, especialmente durante el procedimiento de sinterización selectiva con láser. Los polvos de sinterización posteriormente coloreados no se colorean completamente, lo que conduce a un efecto de color desigual, especialmente cuando se tratan posteriormente componentes hechos a partir de estos polvos de sinterización.

35 Además, los polvos de sinterización descritos en el estado de la técnica para la sinterización selectiva con láser tienen a menudo sólo una baja resistencia al envejecimiento y un mal comportamiento de reciclado. En particular, su estabilidad termo-oxidativa es baja, por lo que amarillean con el uso repetido y también hay una ruptura y/o acumulación de cadenas de polímero, lo que se refleja en un cambio en la viscosidad del polvo sinterizado y las propiedades mecánicas de los componentes fabricados a partir del mismo.

40 Además, la ventana de sinterización del polvo de sinterización es de particular importancia en la sinterización selectiva con láser. Debe ser lo más ancha posible para reducir la distorsión de los componentes durante la sinterización por láser. En particular, los polvos de sinterización posteriormente coloreados descritos en la técnica anterior tienen a menudo una ventana de sinterización disminuida en comparación con la ventana de sinterización del polvo de sinterización puro.

45 Por tanto, el objeto en el que se basa la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar un polvo de poliamida (PP); el polvo de poliamida (PP) debe ser particularmente adecuado para su uso como polvo de sinterización (SP) en un procedimiento de sinterización selectiva con láser. El procedimiento y el polvo de poliamida (PP) que se puede obtener a partir del mismo no deberían tener las desventajas mencionadas anteriormente de los procedimientos y el polvo sinterizado descritos en la técnica anterior, o solo en un grado reducido. El procedimiento también debería poder llevarse a cabo de la forma más sencilla y económica posible.

50 Este objetivo se logra mediante un procedimiento para preparar un polvo de poliamida (PP) que contiene al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina y al menos un aditivo (A) seleccionado del grupo que consiste en pigmentos inorgánicos y estabilizadores, que comprende las etapas de

a) combinar la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y el al menos un aditivo (A) en un extrusor para obtener una mezcla combinada (cM) que contiene la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y el al menos un aditivo (A),

b) extrudir la mezcla combinada (cM) obtenida en la etapa a) del extrusor para obtener una mezcla extrudida (eM) que contiene la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y el al menos un aditivo (A),

c) introducir la mezcla extrudida (eM) obtenida en etapa b) en un disolvente (LM) para obtener una primera suspensión (S1) que contiene la mezcla extrudida (eM) y el disolvente (LM), en cuyo caso el disolvente (LM) contiene lactama y agua.

d) calentar la primera suspensión (S1) obtenida en la etapa c) a una primera temperatura (T1), en cuyo caso la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) contenida en la mezcla extrudida (eM) se disuelve en el disolvente (LM) para obtener una mezcla (G) que contiene la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina disuelta en el disolvente (LM) y el al menos un aditivo (A),

e) enfriar la mezcla (G) obtenida en la etapa d) a una segunda temperatura (T2), en cuyo caso la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) se cristaliza para obtener una segunda suspensión (S2) que contiene el polvo de poliamida (PP) suspendido en el disolvente (LM),

f) separar el polvo de poliamida (PP) de la segunda suspensión (S2) obtenida en la etapa e).

Sorprendentemente, se ha encontrado que el polvo de poliamida (PP) preparado por el procedimiento de acuerdo con la invención tiene una distribución de tamaño de partículas particularmente estrecha y también es particularmente adecuado para su uso en un procedimiento de sinterización selectiva con láser. Además, el polvo de poliamida (PP) preparado de acuerdo con la invención es particularmente estable en almacenamiento y aún es altamente reciclable incluso después del envejecimiento térmico en el equipo de sinterización por láser, de modo que el polvo de poliamida (PP) sin fundir se puede reutilizar en la preparación de un cuerpo moldeado. Además, incluso después de varios ciclos de sinterización por láser, el polvo de poliamida (PP) según la invención presenta propiedades de sinterización ventajosas similares a las del primer ciclo.

Además, el polvo de poliamida (PP) según la invención muestra muy poca o ninguna decoloración incluso después de varios ciclos de sinterización y tiene una ventana de sinterización suficientemente ampliada (WSP), de modo que un cuerpo moldeado hecho a partir del mismo mediante sinterización selectiva con láser no muestra distorsión o muestra una significativamente reducida.

La presente invención se explica con más detalle a continuación.

Poliamida parcialmente cristalina (P)

El polvo de poliamida (PP) preparado en el procedimiento según la invención contiene al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina.

En el contexto de la presente invención, "al menos una poliamida parcialmente cristalina (P)" significa tanto exactamente una poliamida parcialmente cristalina (P), como también una mezcla (combinación) de dos o más poliamidas parcialmente cristalinas (P).

En el contexto de la presente invención, "parcialmente cristalina" significa que la poliamida tiene una entalpía de fusión $\Delta H_{2(A)}$ de > 45 J/g, preferiblemente > 50 J/g y de manera particularmente preferida > 55 J/g, respectivamente medida por medio de calorimetría diferencial dinámica (Differential Scanning Calorimetry, DSC (calorimetría diferencial de barrido)) según ISO 11357-4: 2014 a una velocidad de calentamiento de 20 K/min.

La al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) también tiene preferiblemente una entalpía de fusión $\Delta H_{2(A)}$ de < 200 J/g, de manera particularmente preferida < 175 J/g y de manera particularmente preferida < 150 J/g, respectivamente medida mediante calorimetría diferencial dinámica (Differential Scanning Calorimetry, DSC) según ISO 11357-4: 2014 a una velocidad de enfriamiento de 20 K/min.

Como al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina, por ejemplo, son adecuadas las poliamidas que se derivan de lactamas con 7 a 13 miembros del anillo. Como al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina, también son adecuadas las poliamidas que se obtienen por reacción de ácidos dicarboxílicos con diaminas.

Como ejemplos de poliamidas derivadas de lactamas pueden mencionarse poliamidas derivadas de caprolactama, caprolactama y/o lauro lactama.

Se pueden obtener otras poliamidas adecuadas a partir de ω -aminoalquilnitrilos. El ω -aminoalquilnitrilo preferido es el aminocapronitrilo, que conduce a la poliamida 6. Los dinitrilos también pueden reaccionar con diaminas. Se prefieren aquí adiponitrilo y hexametildiamina, cuya polimerización conduce a la poliamida 66. La polimerización de nitrilos se lleva a cabo preferiblemente en presencia de agua y también se denomina polimerización directa.

En el caso de que como la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) se utilicen poliamidas que se pueden obtener a partir de ácidos dicarboxílicos y diaminas, pueden emplearse alcanos de ácido dicarboxílico (ácidos dicarboxílicos alifáticos) con 6 a 36 átomos de carbono, preferiblemente 6 a 12 átomos de carbono y de modo particularmente preferible 6 a 10 átomos de carbono. Además, son adecuados los ácidos dicarboxílicos aromáticos.

A manera de ejemplo como ácidos dicarboxílicos pueden mencionarse ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico y ácido tereftálico y/o ácido isoftálico.

5 Diaminas adecuadas son, por ejemplo, alcanodiaminas con 4 a 36 átomos de carbono, preferiblemente alcanodiaminas con 6 a 12 átomos de carbono, en particular alcanodiaminas con 6 a 8 átomos de carbono y diaminas aromáticas tales como m-xililendiamina, di-(4-aminofenil)metano, di-(4-aminociclohexil)metano, 2,2-di-(4-aminofenil)propano y 2,2-di-(4-aminociclohexil)propano, así como 1,5-diamino-2-metil-pentano.

Como la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) se prefieren polihexametilenadipamida, polihexametilensebacamida y policaprolactama y copoliamida 6/66, en particular con una fracción de 5 a 95% en peso de unidades de caprolactama.

10 Además, son adecuadas las poliamidas que se pueden obtener copolimerizando dos o más de los monómeros mencionados anteriormente y posteriormente, o mezclas de varias poliamidas, en las que la proporción de mezcla puede ser cualquiera.

15 Por tanto, las poliamidas adecuadas son poliamidas alifáticas, parcialmente aromáticas o aromáticas. El término "poliamidas alifáticas" significa que las poliamidas se forman exclusivamente a partir de monómeros alifáticos. El término "poliamidas parcialmente aromáticas" significa que las poliamidas se construyen a partir de monómeros tanto alifáticos, como también aromáticos. El término "poliamidas aromáticas" significa que las poliamidas se forman exclusivamente a partir de monómeros aromáticos.

La siguiente lista no exhaustiva contiene poliamidas parcialmente cristalinas preferidas para su uso como la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina en el procedimiento de acuerdo con la invención.

20 Polímeros AB:

PA 4	pirrolidona
PA 6	ϵ -caprolactama
PA 7	enantolactama
PA 8	caprilolactama

25 Polímeros AA/BB:

PA 46	tetrametilendiamina, ácido adípico
PA 66	hexametilendiamina, ácido adípico
PA 69	hexametilendiamina, ácido azelaico
PA 610	hexametilendiamina, ácido sebácico
30 PA 612	hexametilendiamina, ácido decanodicarboxílico
PA 613	hexametilendiamina, ácido undecanodicarboxílico
PA 6T	hexametilendiamina, ácido tereftálico
PA MXD6	m-xililendiamina, ácido adípico

35 PA 6/61 (véase PA 6), hexametilendiamina, ácido isoftálico

PA 6 / 6T (véase PA 6 y PA 6T)

PA 6/66 (véase PA 6 y PA 66)

PA 6/12 (véase PA 6), laurilolactama

PA 66/6/610 (véase PA 66, PA 6 y PA 610)

40 PA 6I / 6T / PACM como PA 6I / 6T y diaminodiecilohexilmetano

PA 6 / 6I6T (véase PA 6 y PA 6T), hexametilendiamina, ácido isoftálico

La al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en PA 4, PA 6, PA 7, PA 8, PA 9, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, PA 613, PA 1212, PA 1313, PA 6T, PA

MXD6, PA 6/6T, PA 6/6I, PA 6/6I6T, PA 6.36, PA 6/66, PA 6/12, PA 66/6/610, PA PACM12, PA 6I/6T/PACM y copoliamidas hechas de dos o más de las poliamidas mencionadas anteriormente.

Se prefiere particularmente la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina seleccionada del grupo que consiste en PA 6, PA 66, PA 610, PA 612, PA 6.36, PA 6/66, PA 6/6I6T, PA 6/6T y PA 6/6I.

- 5 Se prefiere particularmente la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina seleccionada del grupo que consiste en PA 6, PA 66, PA 610, PA 6/66 y PA 6/6T.

10 Por lo tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina se selecciona del grupo que consiste en PA 4, PA 6, PA 7, PA 8, PA 9, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, PA 613, PA 1212, PA 1313, PA 6T, PA MXD6, PA 6/6T, PA 6/6I, PA 6/6I6T, PA 6.36, PA 6/66, PA 6/12, PA 66/6/610, PA PACM 12, PA 6I/6T/PACM y copoliamidas preparadas a partir de dos o más de las poliamidas mencionadas anteriormente.

15 Por ejemplo, la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) tiene un índice de viscosidad ($VZ_{(P)}$) en el intervalo de 70 a 350 ml/g, preferiblemente de 70 a 240 ml/g. El índice de viscosidad ($VZ_{(P)}$) de la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina se determina según la invención en una solución al 0,5% en peso de la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina y en un ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25° C según ISO 307:2013-08.

La al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina tiene preferiblemente un peso molecular medio en peso (M_w) en el intervalo de 500 a 2 000 000 g/mol, de forma especialmente preferente en el intervalo de 5000 a 500 000 g/mol y de forma especialmente preferente en el intervalo de 10 000 a 100 000 g/mol. El peso molecular medio en peso (M_w) se determina según ASTM-D 4001.

- 20 La al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) normalmente tiene una temperatura de fusión ($T_{M(P)}$). La temperatura de fusión ($T_{M(P)}$) de la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina está, por ejemplo, en el rango de 70 a 300° C, preferiblemente en el intervalo de 180 a 295° C.

25 La temperatura de fusión ($T_{M(P)}$) de la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina se determina mediante calorimetría diferencial dinámica. Para determinar la temperatura de fusión ($T_{M(P)}$) mediante calorimetría diferencial dinámica (DDK; Calorimetría diferencial de barrido, DSC), normalmente se miden un ciclo de calentamiento (H) y un ciclo de enfriamiento (K). Se obtiene un diagrama DSC, como se muestra a modo de ejemplo en la figura 1. Por temperatura de fusión ($T_{M(P)}$) se entiende entonces la temperatura a la que el pico de fusión del ciclo de calentamiento (H) del diagrama DSC tiene un máximo. La temperatura de fusión ($T_{M(P)}$) es por lo tanto diferente de la temperatura de inicio de la fusión (T_{M}^{inicio}) descrita a continuación. Por lo general, la temperatura de fusión ($T_{M(P)}$) está por encima de la temperatura de inicio de la fusión (T_{M}^{inicio}).

30

La al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina también suele tener una temperatura de transición vítrea ($T_{G(P)}$). La temperatura de transición vítrea ($T_{G(P)}$) de la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina se encuentra, por ejemplo, en el intervalo de 0 a 110° C y preferiblemente en el intervalo de 40 a 105° C, medida en estado seco.

- 35 En el contexto de la presente invención, "en estado seco" significa que la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina contiene menos del 3% en peso, preferiblemente menos del 1% en peso y de modo particularmente preferible menos del 0,5% en peso de disolvente (LM), preferiblemente agua, con respecto en cada caso al peso total de la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina.

Las siguientes declaraciones y preferencias relacionadas con el disolvente (LM) usado en la etapa c) son válidas en consecuencia al disolvente (LM).

- 40 La temperatura de transición vítrea ($T_{G(P)}$) de la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina se determina mediante calorimetría diferencial dinámica. Según la invención, para la determinación primero se mide un primer ciclo de calentamiento (H1), luego un ciclo de enfriamiento (K) y luego un segundo ciclo de calentamiento (H2) de una muestra de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) (peso aprox. 8,5 g). La velocidad de calentamiento para el primer ciclo de calentamiento (H1) y el segundo ciclo de calentamiento (H2) es de 20 K/min. La velocidad de enfriamiento durante el ciclo de enfriamiento (K) también es de 20 K/min. En el área de la transición vítrea de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P), se obtiene un nivel en el segundo ciclo de calentamiento (H2) del diagrama DSC. La temperatura de transición vítrea ($T_{G(P)}$) de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) corresponde a la temperatura a la mitad de la altura del nivel en el diagrama DSC. Este procedimiento para determinar la temperatura de transición vítrea (T_G) es conocido por el experto en la técnica.
- 45

- 50 La poliamida (P) parcialmente cristalina también tiene normalmente una temperatura de cristalización ($T_{C(P)}$) en el intervalo de 130 a 250 °C. La temperatura de cristalización ($T_{C(P)}$) de la poliamida parcialmente cristalina (P) se encuentra preferiblemente en el intervalo de 145 a 245 °C y de modo particularmente preferible en el intervalo de 160 a 235 °C.

- 55 Por tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que el polvo de poliamida (PP) tiene una temperatura de cristalización ($T_{C(P)}$) en el intervalo de 135 a 260 °C.

La temperatura de cristalización ($T_{C(P)}$) también se determina en el contexto de la presente invención mediante calorimetría diferencial dinámica (DDK; differential Scanning Calorimetry, DSC (calorimetría diferencial de barrido)). Como se describió anteriormente, normalmente se mide un ciclo de calentamiento (H) y un ciclo de enfriamiento (K). Se obtiene un diagrama DSC, como se muestra a modo de ejemplo en la figura 1 para el polvo de poliamida. La temperatura de cristalización ($T_{C(P)}$) es entonces la temperatura en el mínimo del pico de cristalización de la curva DSC. La temperatura de cristalización ($T_{C(PP)}$) es, por tanto, diferente de la temperatura de inicio de la cristalización (T_{C}^{inicio}) que se describe a continuación. La temperatura de cristalización ($T_{C(P)}$) suele estar por debajo de la temperatura de inicio de la cristalización (T_{C}^{inicio}).

Aditivo (A)

10 Según la invención, el al menos un aditivo (A) se selecciona del grupo que consiste en pigmentos inorgánicos y estabilizadores.

En el contexto de la presente invención, "al menos un aditivo (A)" significa tanto precisamente un aditivo (A), como también una mezcla de dos o más aditivos (A).

15 Como al menos un aditivo (A), preferiblemente se utilizan dos o más aditivos (A), en cuyo caso se selecciona al menos uno de los aditivos (A) del grupo que consiste en pigmentos inorgánicos y al menos uno de los aditivos (A) se selecciona del grupo que consiste en estabilizadores.

20 Por tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que como el al menos un aditivo (A) se utilizan dos o más aditivos (A), en cuyo caso al menos uno de los dos o más aditivos (A) se selecciona del grupo que consiste en pigmentos inorgánicos y al menos otro de los dos o más aditivos (A) se selecciona del grupo que consiste en estabilizadores.

En el contexto de la presente invención, por estabilizadores se entienden compuestos que pueden servir como captadores de radicales libres.

Los estabilizadores preferidos se seleccionan del grupo que consiste en fenoles impedidos estéricamente, aminas impedidas estéricamente, fosfitos y estabilizadores de cobre.

25 Por tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que los estabilizadores se seleccionan del grupo que consiste en fenoles impedidos estéricamente, aminas impedidas estéricamente, fosfitos y estabilizadores de cobre.

30 Los fenoles estéricamente impedidos adecuados se seleccionan, por ejemplo, de grupo formado por N,N'-hexametileno-bis[3-(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxifenil)propionamida], N,N'-hexan-1,6-diilbis[3-(3,5-di-*ter*-butil-4-hidroxifenil)propionamida], pentaeritritol tetrakis(3-(3,5-di-*ter*-butil-4-hidroxifenil)propionato) y octadecil-3-(3,5-di-*ter*-butil-4-hidroxifenil)propionato.

35 Las aminas estéricamente impedidas adecuadas se seleccionan, por ejemplo, del grupo que consiste en bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)succinato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-*n*-butil-3,5-di-*ter*-butil-4-hidroxibencilmalonato, el producto de condensación de 1-(2-hidroxi-etil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenediamina y 4-*ter*-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitrotriacetato, tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etandil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis(12,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-*n*-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-*ter*-butilbencil)malonato, 3-*n*-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-diona, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)succinato, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenediamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-*n*-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-*n*-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, el condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenediamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [136504-96-6]), el condensado de 1,6-hexandiamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-*n*-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-*n*-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decano, el producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decano y epiclorhidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)oxicarbonil)-2-(4-metoxifenil)etano, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenediamina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, 2,4-bis[N-(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-N-butilamino]-6-(2-hidroxi-etil)amino-1,3,5-triazina, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, Sanduvor (Clariant;

CAS Reg. No. 106917-31-1], 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, el producto de reacción de 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidin-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina mit N,N'-bis(3-aminopropil) etilendiamin), 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(2,2,6,6-tetrametilpiperazin-3-on-4-il)amino)-s-triazina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperazin-3-on-4-il)amino)-s-triazina.

- 5 Los estabilizadores de cobre preferidos son compuestos de cobre monovalente o divalente. Los compuestos de cobre mono- o divalente son, por ejemplo, sales de cobre mono- o divalente con ácidos inorgánicos u orgánicos o fenoles mono- o dihidricos, óxidos de cobre mono- o divalente o compuestos complejos de sales de cobre con amoniaco, aminas, amidas, lactamas, cianuros o fosfinas. Además, son adecuadas las sales de Cu (I) o Cu (II) de ácidos halohídricos, ácidos cianhídricos o las sales de cobre de ácidos carboxílicos alifáticos. Se prefieren particularmente
 10 estabilizadores de cobre seleccionados del grupo que consiste en CuCl, CuBr, CuI, CuCN, Cu₂O, CuCl₂, CuSO₄, CuO, acetato de cobre (II) y estearato de cobre (II).

- Los fosfitos adecuados se seleccionan, por ejemplo, del grupo que consiste en trifenilfosfito, difenilalquilfosfitos, fenildialquilfosfitos, tris(nonilfenil)fosfito, trilaurilfosfito, trioctadecilfosfito, diestearilpentaeritritoldifosfito, tris(2,4-di-ter-butilfenil)fosfito, diisodecilpentaeritritoldifosfito, bis(2,4-diter-butilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-cumilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,6-di-ter-butil-4-metilfenil)pentaeritritoldifosfito, diisodeciloxipentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,4,6-tris(ter-butilfenil)pentaeritritoldifosfito, triestearilsorbitoltrifosfito, bis(2,4-diter-butil-6-metilfenil)metilfosfito, bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)etilfosfito y 2,2',2"-nitriol[trietiltris-3,3',5,5'-tetra-ter-butil-1,1'-bifenil-2,2'-dil)fosfito].
 15

- Los estabilizadores se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en N,N'-hexan-1,6-diilbis[3-(3,5-diter-butil-4-hidroxifenilpropionamida] y tris(2,4-di-ter-butilfenil)fosfit.
 20

Por pigmentos inorgánicos se entienden los colorantes inorgánicos que son insolubles en la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina.

Los pigmentos inorgánicos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en negro de humo y óxidos metálicos.

- 25 Por tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que los pigmentos inorgánicos se seleccionan del grupo que consiste en negro de humo y óxidos metálicos.

Son adecuados negros de humo con un volumen de poros (absorción de dibutilftalato DBP) según DIN 53601 de al menos 30 ml/100 g, preferiblemente al menos 50 ml/100 g.

- 30 La tasa de absorción de DBP se determina generalmente de acuerdo con DIN 53601 o ASTM-D 2414 y es una medida de la estructura del negro de humo respectivo. Se entiende por estructura el encadenamiento de partículas primarias de negro de humo para formar agregados. Para determinar este tamaño de molde, se añade gota a gota ftalato de dibutilo a 10 g de negro de humo, que se coloca en una amasadora con transmisión de fuerza medible (plastógrafo), hasta superar el par de fuerzas máximo (punto de red del negro de humo).

- 35 El negro de carbón tiene preferiblemente una superficie específica según BET de acuerdo con ISO 4652 de al menos 20 a 1000 m²/g, preferiblemente de 30 a 300 m²/g.

Tales negros de humo están disponibles, por ejemplo, bajo el nombre comercial Spezialschwarz 4 de Evonik, bajo el nombre comercial Printex U de Evonik, bajo el nombre comercial Printex 140 de Evonik, bajo el nombre comercial Spezialschwarz 350 de Evonik y bajo el nombre comercial Spezialschwarz 100 de Evonik.

- 40 Los óxidos metálicos adecuados se seleccionan, por ejemplo, del grupo que consiste en óxidos de hierro-cobalto, vanadatos de bismuto, ZnO y TiO₂.

Los óxidos metálicos adecuados están disponibles, por ejemplo, con el nombre comercial Sicopal Black K 0090 de BASF SE y el nombre comercial Sicopal Black K 0095 de BASF SE.

Etapa a)

- 45 En la etapa a) la al menos una poliamida semicristalina (P) y el al menos un aditivo (A) se combinan en un extrusor para obtener una mezcla combinada (cM). La mezcla combinada (cM) contiene la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y el al menos un aditivo (A).

En el contexto de la presente invención, "combinación" significa la mezcla de la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina y del al menos un aditivo (A).

- 50 Habitualmente, la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y el al menos un aditivo (A) se combinan entre sí en las cantidades como deben estar contenidas en la mezcla combinada (cM) obtenida en la etapa a) y en la mezcla extrudida (eM) obtenida en la etapa b) debe incluirse.

Por lo tanto, normalmente en el intervalo de 90 a 99,95% en peso de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y en el intervalo de 0,05 a 10% en peso del al menos un aditivo (A), en cada caso referido al peso total de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y del al menos un aditivo (A).

5 Preferiblemente se combinan en el intervalo de 95 a 99,95% en peso de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y en el intervalo de 0,05 a 5% en peso de al menos un aditivo (A), cada uno referido al peso total de la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina y del al menos un aditivo (A).

De modo particularmente preferido se combina la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) en el intervalo de 98 a 99,95% en peso y el al menos un aditivo (A) en el intervalo de 0,05 a 2% en peso, referido en cada caso al peso total de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y del al menos un aditivo (A).

10 En una forma de realización adicional de la presente invención, en la etapa a) se combina la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) en el intervalo de 60 a < 95% en peso y el al menos un aditivo (A) en el intervalo de > 5 a 40% en peso, cada uno referido al peso total de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y del al menos un aditivo (A).

15 La suma de los porcentajes en peso de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y del al menos un aditivo (A) normalmente da como resultado el 100% en peso.

La al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina y el al menos un aditivo (A) pueden reaccionar entre sí durante la combinación en la etapa a). La al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y el al menos un aditivo (A) preferiblemente no reaccionan entre sí durante la combinación en la etapa a).

20 Huelga decir que el porcentaje en peso de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y del al menos un aditivo (A) se refieren a los porcentajes en peso antes de que opcionalmente hayan reaccionado entre sí la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y el al menos un aditivo (A).

La etapa a) se puede realizar a cualquier temperatura, y se prefiere que la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina esté en forma fundida a las temperaturas a las que se lleva a cabo la etapa a).

25 "En forma fundida" significa que la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) tiene una temperatura que está por encima de la temperatura de fusión ($T_{M(P)}$) de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P). En el contexto de la presente invención, "en forma fundida" significa, por tanto, que la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura superior a la temperatura de fusión ($T_{M(P)}$) de la al menos una poliamida parcialmente cristalina. Si la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) está en forma fundida, la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) es fluida.

30 "Fluida" significa que la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) se puede transportar en el extrusor y que la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) se puede extrudir del extrusor.

A las temperaturas a las que se lleva a cabo la etapa a), el al menos un aditivo (A) también puede estar en forma fundida. También es posible que el al menos un aditivo (A) esté en forma sólida a las temperaturas a las que se lleva a cabo la etapa a).

35 "En forma fundida" significa entonces que el al menos un aditivo (A) tiene una temperatura que está por encima de la temperatura de fusión ($T_{M(A)}$) del al menos un aditivo (A). "En forma fundida" significa entonces que la etapa a) también se lleva a cabo a una temperatura que está por encima de la temperatura de fusión ($T_{M(A)}$) del al menos un aditivo (A).

40 "En forma sólida" significa entonces que el al menos un aditivo (A) tiene una temperatura que está por debajo de la temperatura de fusión ($T_{M(A)}$) del al menos un aditivo (A). "En forma sólida" significa entonces que la etapa a) se lleva a cabo a una

temperatura que está por debajo de la temperatura de fusión ($T_{M(A)}$) del al menos un aditivo (A).

Por ejemplo, la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 220 a 320° C, preferiblemente en el intervalo de 240 a 300° C y de modo particularmente preferible en el intervalo de 270 a 290° C.

45 En el contexto de la presente invención, por temperatura a la que se lleva a cabo la etapa a) se entiende la temperatura de la camisa del extrusor.

Por lo tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que la temperatura de la camisa de la carcasa calentada del extrusor durante la combinación en la etapa a) está en el intervalo de 220 a 320° C, preferiblemente en el intervalo de 240 a 300° C y de modo particularmente preferible en el intervalo de 270 a 290° C.

50 Por "temperatura de la camisa del extrusor" se entiende la temperatura de la camisa del extrusor. La temperatura de la camisa del extrusor es por tanto la temperatura de la pared exterior de la carcasa del extrusor.

La temperatura de la camisa del extrusor puede ser más alta que la temperatura de los componentes contenidos en el extrusor (de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y del al menos un aditivo (A)); también es posible que la temperatura de la camisa del extrusor sea menor que la temperatura de los componentes en el extrusor. Por ejemplo, es posible que la temperatura de la camisa del extrusor sea inicialmente más alta que la temperatura de los componentes en el extrusor cuando se calientan los componentes. Si los componentes se enfrían en el extrusor, es posible que la temperatura de la camisa del extrusor sea más baja que la temperatura de los componentes en el extrusor.

Para combinar la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y el al menos un aditivo (A) en el extrusor, la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y el al menos un aditivo (A) se pueden alimentar al extrusor mediante procedimientos conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina se puede alimentar al extrusor en forma fundida o sólida. El al menos un aditivo (A) también se puede alimentar al extrusor en forma sólida o fundida.

Si la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina se alimenta al extrusor en forma sólida, se puede alimentar al extrusor, por ejemplo, como gránulos y/o como polvo. La al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina se puede fundir luego en el extrusor. Se prefiere esta forma de realización.

De manera correspondiente, el al menos un aditivo (A) también se puede alimentar al extrusor en forma sólida, por ejemplo, como granulado o como un polvo, preferiblemente como un polvo y luego fundirse opcionalmente en el extrusor.

Además, es posible que la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) se genere primero directamente en el extrusor, luego el al menos un aditivo (A) se alimente al extrusor y finalmente se combine con la poliamida parcialmente cristalina (P) generada en el extrusor.

Todos los extrusores conocidos por el experto en la técnica son adecuadas como extrusores.

En la etapa a) se puede combinar adicionalmente otro aditivo con la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina y el al menos un aditivo (A). Los otros aditivos adecuados son conocidos por el experto en la técnica e incluyen, por ejemplo, talco, silicatos alcalinotérreos, glicerofosfatos alcalinotérreos, materiales de carga tales como esferas de vidrio, fibras de vidrio, fibras de carbono, nanotubos y creta, así como polímeros modificados por impacto, por ejemplo, a base de etileno propileno (EPM) o etileno-propileno-dieno (EPDM), cauchos o poliuretanos termoplásticos, retardadores de llama, plastificantes y/o promotores de adherencia.

Por ejemplo, adicionalmente el otro aditivo puede combinarse en el intervalo de 0,1 a 50% en peso del aditivo, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 40% en peso y de modo particularmente preferible en el intervalo de 0,1 a 20% en peso, cada uno referido al peso total de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P), del al menos un aditivo (A) y del otro aditivo.

Huelga decir que, si adicionalmente se combina otro aditivo, entonces el porcentaje en peso de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y del al menos un aditivo (A) se refieren al peso total de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P), del al menos a un aditivo (A) y del otro aditivo.

La suma del porcentaje en peso de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P), del al menos un aditivo (A) y del otro aditivo normalmente da como resultado el 100% en peso.

En la etapa a) se obtiene la mezcla combinada (cM).

La mezcla combinada (cM) obtenida en la etapa a) contiene el al menos un aditivo (A), habitualmente disperso en la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina.

El al menos un aditivo (A) forma entonces la fase dispersa (fase interna), la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina forma el medio de dispersión (fase continua). La mezcla combinada (cM) contiene la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina y el al menos un aditivo (A) normalmente en las mismas cantidades en las que la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina y el al menos un aditivo (A) se han combinado entre sí.

Por lo tanto, la mezcla combinada (cM) normalmente contiene la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) en el intervalo de 95 a 99,95% en peso y el al menos un aditivo (A) en el intervalo de 0,05 a 5% en peso, en cada caso referido a la suma del % en peso de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y del al menos un aditivo (A), preferiblemente referido al peso total de la mezcla combinada (cM).

La mezcla combinada (cM) contiene preferiblemente la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) en el intervalo de 95 a 99,95% en peso y el al menos un aditivo (A) en el intervalo de 0,05 a 5% en peso, respectivamente referido a la suma del % en peso de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y del al menos un aditivo (A), preferiblemente referido al peso total de la mezcla combinada (cM).

La mezcla combinada (cM) contiene de modo particularmente preferible la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) en el intervalo de 98 a 99,95% en peso y el al menos un aditivo (A) en el intervalo de 0,05 a 2% en peso,

en cada caso referido a la suma del % en peso de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y del al menos un aditivo (A), preferiblemente referido al peso total de la mezcla combinada (cM).

- 5 En una forma de realización adicional, la mezcla combinada (cM) contiene la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) en el intervalo de 60 a < 95% en peso y el al menos un aditivo (A) en el intervalo de > 5 a 40% en peso, en cada caso referido a la suma del % en peso de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y del al menos un aditivo (A), preferiblemente referido al peso total de la mezcla combinada (cM).

No hace falta decir que si se ha combinado adicionalmente otro aditivo en la etapa a), entonces la mezcla combinada (cM) también contiene el otro aditivo.

Etapa b)

- 10 Según la invención, en la etapa b) la mezcla combinada (cM) obtenida en la etapa a) se extrude del extrusor, y se obtiene una mezcla extrudida (eM). La mezcla extrudida (eM) contiene la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina y el al menos un aditivo (A).

- 15 La mezcla combinada (cM) obtenida en la etapa a) puede extrudirse mediante cualquiera de los procedimientos conocidos por el experto en la técnica. La mezcla combinada (cM) generalmente se extrude y granula en el procedimiento. Los procedimientos de granulación son conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, la mezcla combinada (cM) se puede extrudir y enfriar en un baño de agua y luego la hebra puede granularse. Además, es posible la granulación en agua. Esta es conocida como tal por el experto en la técnica. De acuerdo con la invención, se prefiere el enfriamiento en un baño de agua con la consiguiente granulación de las hebras.

- 20 Por tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que la mezcla combinada (cM) obtenida en la etapa a) se extrude en la etapa b) y se enfría en un baño de agua y luego las hebras se granulan.

Cuando se extrude la mezcla combinada (cM), la mezcla combinada (cM) generalmente se enfría de modo que se vuelve sólida. Por tanto, la mezcla extrudida (eM) se encuentra preferentemente en forma sólida, de forma especialmente preferente en forma de material granulado.

- 25 "En forma sólida" significa que la mezcla combinada (cM) tiene una temperatura por debajo de la temperatura de fusión ($T_{M(P)}$), preferiblemente por debajo de la temperatura de transición vítrea ($T_{G(P)}$), de la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina contenida en la mezcla combinada (cM).

Por ejemplo, la mezcla combinada (cM) se granula al extrudir durante la etapa b) hasta un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 6 mm, preferiblemente en el intervalo de 3 a 5 mm y de modo particularmente preferible en el intervalo de 4 a 5 mm.

- 30 Por tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que la mezcla combinada (cM) se granula al extrudir durante la etapa b) hasta un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 5 mm.

La mezcla extrudida (eM) obtenida en la etapa b) normalmente contiene las mismas cantidades de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y del al menos un aditivo (A) que la mezcla combinada (cM) obtenida en la etapa a).

- 35 Con respecto al % en peso de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y del al menos un aditivo (A) y, opcionalmente, el otro aditivo en la mezcla extrudida (eM), se aplican las declaraciones y preferencias descritas anteriormente para el % en peso de la al menos una poliamida parcialmente cristalina y del al menos un aditivo (A) y, dado el caso, del otro aditivo en la mezcla combinada (cM) correspondientemente.

- 40 Por ejemplo, la mezcla extrudida (eM), obtenida en la etapa b), contiene el al menos un aditivo (A) en el intervalo de 0,05 a 5% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 2% en peso, referido al peso total de la mezcla extrudida (eM).

Por lo tanto, también es objeto la presente invención un procedimiento en el que la mezcla extrudida (eM) obtenida en la etapa b) contiene el al menos un aditivo (A) en el intervalo de 0,05 a 6% en peso, referido al peso total de la mezcla de extrusión. (eM).

- 45 En una forma de realización adicional, la mezcla extrudida (eM) obtenida en la etapa b) contiene el al menos un aditivo (A) en el intervalo de > 5 a 50% en peso, preferiblemente en el intervalo de 10 a 40% en peso y de manera particularmente preferida en el intervalo de 10 a 30% en peso, referido al peso total de la mezcla extrudida (eM).

- 50 Por lo tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que la mezcla extrudida (eM) obtenida en la etapa b) contiene el al menos un aditivo (A) en el intervalo de > 5 a 50% en peso, referido al peso total de la mezcla extrudida (eM).

No hace falta decir que si la mezcla combinada (cM) obtenida en la etapa a) contenía adicionalmente el otro aditivo, entonces la mezcla extrudida (eM) también contiene este otro aditivo.

Etapa c)

En la etapa c), la mezcla extrudida (eM) obtenida en la etapa b) se introduce en un disolvente (LM) para obtener una primera suspensión (S1). La primera suspensión (S1) contiene la mezcla extrudida (eM) y el disolvente (LM).

- 5 La mezcla extrudida (eM) obtenida en la etapa b) puede introducirse en el disolvente (LM) por cualquiera de los procedimientos conocidos por el experto en la técnica. Por ejemplo, la mezcla extrudida (eM) obtenida en la etapa b) puede introducirse en el disolvente (LM) directamente después de su granulación.

La temperatura del disolvente (LM) durante la etapa c) está, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 100 °C, preferiblemente en el intervalo de 10 a 70 °C y de modo particularmente preferible en el intervalo de 15 a 50 °C.

Durante la introducción de la mezcla extrudida (eM) el disolvente (LM) puede revolverse con un agitador.

- 10 Los agitadores adecuados son todos los agitadores conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo, agitadores de hélice, agitadores de ancla, agitadores de barra transversal, opcionalmente con o sin deflectores.

- 15 Por ejemplo, el disolvente (LM) se puede agitar con un aporte de potencia específica del agitador en el intervalo de 100 a 500 W/m³. Preferiblemente se agita con un aporte de potencia específica en el intervalo de 150 a 450 W/m³ y de manera particularmente preferida con un aporte de potencia específica de 200 a 400 W/m³. El aporte de potencia específica se calcula de acuerdo con la siguiente relación: $p = P/V$, por lo que la potencia P se puede calcular con $P = k_2 \cdot n^3 \cdot d^5 \cdot \rho$, donde k_2 es una constante específica del agitador (véase fuente), n es el número de revoluciones y d es el diámetro del agitador y rho es la densidad del medio y V corresponde al volumen agitado. Fuente: Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Marko Zlokarnik, 2012 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, DOI: 10.1002/14356007.b02_25.

- 20 Los disolventes adecuados (LM) son todos los disolventes conocidos por los expertos en la técnica en los que es soluble la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina. El disolvente (LM) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en lactamas, agua y mezclas de las mismas.

Por tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que el disolvente (LM) se selecciona del grupo que consiste en lactamas, agua y mezclas de las mismas.

- 25 Según la invención, por "lactama" se entienden las amidas cíclicas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono, en el anillo.

- 30 Las lactamas adecuadas se seleccionan, por ejemplo, del grupo que consiste en lactama de ácido 4-aminobutanoico (γ -lactama; γ -butirolactama; pirrolidona), lactama de ácido 5-aminopentanoico (δ -lactama; δ -valerolactama; piperidona), lactama de ácido 6-aminohexanoico (ϵ -lactama; ϵ -caprolactama), lactama de ácido 7-aminoheptanoico (ζ -lactama; ζ -heptanolactama), lactama de ácido 8-aminooctanoico (η -lactama; η -octanolactama; caprilolactama), lactama de ácido 9-nonanoico (θ -lactama; θ -nonanolactama), lactama de ácido 10-decanoico (ω -decanolactama; caprinolactama), lactama de ácido 11-undecanoico (ω -undecanolactama) y lactama de ácido 12-dodecanoico (ω -dodecanolactama; laurilactama).

- 35 Las lactamas pueden estar no sustituidas o al menos monosustituidas. En el caso de que se utilicen lactamas al menos monosustituidas, estas pueden tener uno, dos o más sustituyentes en los átomos de carbono del anillo.

Las lactamas preferiblemente no están sustituidas.

Se prefiere particularmente lactama de ácido 12-dodecanoico (ω -dodecanolactama) y/o ϵ -lactama (ϵ -caprolactama) y la más preferida es la ϵ -lactama (ϵ -caprolactama).

- 40 ϵ -Caprolactama es la amida cíclica del ácido caproico. También se conoce como lactama de ácido 6-aminohexanoico, 6-hexanolactama o caprolactama. Su nombre IUPAC es "acepan-2-ona". La caprolactama tiene el número CAS 105-60-2 y la fórmula general C₆H₁₁NO. Los procedimientos para la preparación de caprolactama son conocidos por el experto en la materia.

- 45 Preferiblemente se usa una mezcla de lactama y agua como disolvente (LM). Como disolvente (LM) preferiblemente se utiliza una mezcla que contiene lactama y agua. Por ejemplo, como disolvente (LM) se utiliza una mezcla que contiene lactama en el intervalo de 30 a 60% en peso y agua en el intervalo de 40 a 70% en peso, referido al peso total de la mezcla.

Como disolvente (LM) se utiliza preferiblemente una mezcla de lactama en el intervalo de 30 a 50% en peso y de agua en el intervalo de 50 a 70% en peso, referido en cada caso al peso total de la mezcla.

- 50 Del modo más preferible, el disolvente (LM) usado es una mezcla de lactama en el intervalo de 35 a 45% en peso y de agua en el intervalo de 65 a 75% en peso, cada uno referido al peso total de la mezcla.

Por tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que el disolvente (LM) es una mezcla de lactama en el intervalo de 30 a 60% en peso y de agua en el intervalo de 40 a 70% en peso, referido en cada caso al peso total la mezcla.

5 También es objeto de la presente invención un procedimiento en el que el disolvente (LM) consiste en una mezcla de lactama en el intervalo de 30 a 60% en peso y de agua en el intervalo de 40 a 70% en peso, referido en cada caso al peso total de la mezcla.

En la etapa c) se obtiene una primera suspensión (S1). La primera suspensión (S1) contiene el disolvente (LM) como medio de dispersión (fase externa) y la mezcla extrudida (eM) como fase dispersa (fase interna).

10 Por ejemplo, la primera suspensión (S1) contiene la mezcla extrudida (eM) en el intervalo del 1 al 25% en peso y el disolvente (LM) en el intervalo del 75 al 99% en peso, referido al peso total de la primera suspensión (S1).

La primera suspensión (S1) contiene preferiblemente la mezcla extrudida (eM) en el intervalo de 4 a 20% en peso y el disolvente (LM) en el intervalo de 80 a 96% en peso, referido al peso total de la primera suspensión (S1).

Del modo más preferible, la primera suspensión (S1) contiene la mezcla extrudida (eM) en el intervalo del 7 al 15% en peso y el disolvente (LM) en el intervalo del 85 al 93% en peso, referido al peso total de la primera suspensión. (S1).

15 Por lo tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que la primera suspensión (S1) obtenida en la etapa e) contiene la mezcla extrudida (eM) en el intervalo del 1 al 25% en peso y el disolvente (LM) en el intervalo del 75 al 99% en peso, referido al peso total de la primera suspensión (S1).

Etapa d)

20 En la etapa d), la primera suspensión (S1), obtenida en la etapa c), se calienta a una primera temperatura (T1). La al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina contenida en la mezcla extrudida (eM) se disuelve en el disolvente (LM) para obtener una mezcla (G). La mezcla (G) contiene la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina disuelta en el disolvente (LM) y el al menos un aditivo (A).

25 La primera temperatura (T1), a la que se calienta la primera suspensión (S1), obtenida en la etapa c), en la etapa d) depende del tipo de disolvente (LM) utilizado, de la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina y, según la concentración, de la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina en el disolvente (LM).

Por ejemplo, la primera suspensión (S1) se calienta en la etapa d) a una primera temperatura (T1) que está en el intervalo de 140 a 200° C, preferiblemente en el intervalo de 150 a 195° C y de modo particularmente preferible en el intervalo de 170 a 190° C.

30 Por tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que la primera suspensión (S1) obtenida en la etapa c) se calienta en la etapa d) hasta una primera temperatura (T1) que está en el intervalo de 140 a 200 °C.

El calentamiento en la etapa d) puede tener lugar, por ejemplo, a una velocidad de calentamiento en el intervalo de 0,5 a 5 K/min, preferiblemente a una tasa de calentamiento en el intervalo de 1 a 4 K/min y de modo particularmente preferible con una tasa de calentamiento en el intervalo de 2 a 3 K/min.

35 Además, es posible que la primera suspensión (S1) y/o la mezcla (G) se mantengan a la primera temperatura (T1) durante un período en el intervalo de 0,1 a 10 horas, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 5 horas.

40 También se prefiere que la primera suspensión (S1) obtenida en la etapa c) se caliente a la primera temperatura (T1) en al menos dos etapas. Por ejemplo, la primera suspensión (S1) obtenida se calienta primero a una primera temperatura (T1-1) que está en el intervalo de 140 a < 170° C, y se mantiene a esta temperatura durante 1 a 5 horas. La primera suspensión (S1) se calienta luego adicionalmente hasta una segunda primera temperatura (T1-2), que está, por ejemplo, en el intervalo de 170 a 190 °C, y se mantiene allí durante 0,1 a 2 horas.

Por lo tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que la primera suspensión obtenida en la etapa c) se calienta inicialmente en la etapa d) hasta una primera primera temperatura (T1-1) que está en el intervalo de 140 a < 170 °C y luego se calienta a una segunda primera temperatura (T1-2), que está en el intervalo de 170 a 190 °C.

45 El calentamiento de la etapa d) puede realizarse mediante cualquiera de los procedimientos conocidos por el experto en la materia.

La primera suspensión (S1) se revuelve preferiblemente con un agitador durante el calentamiento en la etapa d). Los agitadores adecuados son todos los agitadores conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo, agitadores de hélice, agitadores de ancla, agitadores de barra transversal, opcionalmente con o sin deflectores.

50 Si la primera suspensión (S1) se revuelve en la etapa d), se prefiere que el aporte de potencia específica del agitador en la primera suspensión (S1) esté en el intervalo de 100 a 500 W/m³, de modo particularmente preferible en el

intervalo de 150 a 450 W/m³ y con especial preferencia en el intervalo de 200 a 400 W/m³. El aporte de energía específica se define como se ha descrito anteriormente.

5 Por tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que en la etapa d) la primera suspensión (S1) se revuelve con un agitador mientras se calienta y el aporte de energía específica del agitador en la primera suspensión (S1) se encuentra en el intervalo de 100 a 500 W/m³.

10 Al calentar, la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina se disuelve en el disolvente (LM). A la primera temperatura (T1), la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) se disuelve completamente en el disolvente (LM). Esto significa que las moléculas de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) están distribuidas de manera homogénea y aleatoria en el disolvente (LM) y que las moléculas de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) no pueden separarse por filtración.

El al menos un aditivo (A) también se puede disolver en el disolvente (LM). Además, es posible que el al menos un aditivo (A) no se disuelva en el disolvente (LM).

15 Si el al menos un aditivo (A) no se disuelve en el disolvente (LM), entonces el al menos un aditivo (A) se suspende en el disolvente (LM) que contiene en solución a la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina. El al menos un aditivo (A) luego forma la fase dispersa (fase interna), el disolvente (LM), que contiene la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina en forma disuelta; luego forma el medio de dispersión (fase externa).

Los otros aditivos opcionalmente presentes también pueden estar presentes en forma disuelta en el disolvente (LM). También es posible que los otros aditivos no se disuelvan en el disolvente (LM) y se suspendan en el disolvente (LM) que contiene a la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina en solución.

20 Etapa e)

En la etapa e), la mezcla (G) obtenida en la etapa d) se enfría a una segunda temperatura (T2). La al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) se cristaliza con la obtención de una segunda suspensión (S2) que contiene el polvo de poliamida (PP) suspendido en el disolvente (LM).

25 La segunda temperatura (T2), a la que se enfría la mezcla (G), obtenida en la etapa d), en la etapa e) depende del disolvente (LM) utilizado, de la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y de la concentración de la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina en el disolvente (LM). Por ejemplo, la mezcla (G) obtenida en la etapa d), en la etapa e) se enfría a una segunda temperatura (T2) que está en el intervalo de 100 a 140 °C, preferiblemente en el intervalo de 105 a 135 °C y de modo particularmente preferible en el intervalo de 110 a 125 °C.

30 Por tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que la mezcla (G), obtenida en la etapa d), en la etapa e) se enfría a una segunda temperatura (T2) que está en el intervalo de 100 a 140 °C.

Huelga decir nada que la segunda temperatura (T2) a la que se enfría la mezcla (G) en la etapa e), está por debajo de la primera temperatura (T1) a la que se calienta la primera suspensión (S1) en la etapa d).

La velocidad de enfriamiento en la etapa e) está, por ejemplo, en el intervalo de 0,5 a 10 °C/min, preferiblemente en el intervalo de 1 a 6 °C / min y de modo particularmente preferible en el intervalo de 2 a 4 °C/min.

35 Es posible que la mezcla (G) en la etapa e) se mantenga a la segunda temperatura (T2) durante un período en el intervalo de 0,1 a 2 horas, preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 1,5 horas y en particular en el intervalo de 0,3 a 1 hora.

El enfriamiento puede tener lugar según procedimientos conocidos por el experto en la materia.

40 La mezcla (G) se revuelve preferiblemente con un agitador durante el enfriamiento en la etapa e). El aporte de energía específica del agitador a la mezcla (G) está preferiblemente en el intervalo de 100 a 500 W/m³, de modo particularmente preferible en el intervalo de 150 a 450 W/m³ y de modo particularmente preferible en el intervalo de 200 a 400 W/m³. El aporte de energía específica del agitador se define como se ha descrito anteriormente.

45 Por tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que al menos la mezcla (G) se revuelve con un agitador durante la etapa e), en cuyo caso el aporte de energía específica del agitador a la mezcla (G) está en el intervalo de 100 a 500 W/m³.

Al enfriar se cristaliza la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina y se obtiene la segunda suspensión (S2) que contiene el polvo de poliamida (PP) y el disolvente (LM).

El polvo de poliamida (PP) se describe con más detalle a continuación.

50 En la segunda suspensión (S2), el polvo de poliamida (PP) forma la fase dispersa (fase interna) y el disolvente (LM) forma el medio de dispersión (fase continua; fase externa). La segunda suspensión (S2) generalmente contiene el

polvo de poliamida (PP) en el intervalo de 1 a 25% en peso y el disolvente (LM) en el intervalo de 75 a 99% en peso, cada uno referido al peso total de la segunda suspensión (S2).

La segunda suspensión contiene preferiblemente el polvo de poliamida (PP) en el intervalo de 4 a 20% en peso y el disolvente (LM) en el intervalo de 80 a 90% en peso, referido al peso total de la segunda suspensión (S2).

- 5 Del modo más preferible, la segunda suspensión (S2) contiene el polvo de poliamida (PP) en el intervalo de 7 a 15% en peso y el disolvente (LM) en el intervalo de 85 a 93% en peso, referido al peso total de la segunda suspensión (S2).

Etapa f)

En la etapa f) se separa el polvo de poliamida (PP) de la segunda suspensión (S2) obtenida en la etapa e).

- 10 El polvo de poliamida (PP) puede separarse mediante cualquiera de los procedimientos conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo, mediante filtración y/o centrifugación. En la etapa f) se separa así el polvo de poliamida (PP) del disolvente (LM) de la segunda suspensión (S2).

El polvo de poliamida (PP) obtenido de esta manera puede eventualmente ser tratado adicionalmente. En una forma de realización preferida, el polvo de poliamida (PP) se lava con agua para separar los posibles residuos del disolvente (LM) del polvo de poliamida (PP).

- 15 En otra forma de realización preferida, el polvo de poliamida (PP) se lava con agua después de la separación en la etapa f) y luego se seca.

El secado puede realizarse térmicamente. Los procedimientos de secado térmico preferidos son, por ejemplo, el secado en un lecho fluidizado expuesto a aire caliente o el secado en atmósfera de nitrógeno y/o al vacío a temperaturas elevadas, por ejemplo, en el intervalo de 50 a 80° C.

- 20 Polvo de poliamida (PP)

El polvo de poliamida (PP) obtenible mediante el procedimiento según la invención tiene una fracción fina particularmente baja; por fracción fina se entienden las partículas con un tamaño < 20 µm.

- 25 Por ejemplo, la fracción fina en el polvo de poliamida (PP) preparado según la invención es < 10% en peso, preferiblemente < 8% en peso y de manera particularmente preferida < 5% en peso, referido en cada caso al peso total del polvo de poliamida (PP).

Además, el polvo de poliamida (PP) preparado según la invención tiene una distribución de tamaño de partícula particularmente estrecha.

Por ejemplo, el polvo de poliamida (PP) tiene

- un valor D10 en el intervalo de 10 a 30 µm,
 30 un valor D50 en el intervalo de 25 a 70 µm y
 un valor D90 en el intervalo de 50 a 150 µm.

El polvo de poliamida (PP) según la invención tiene preferiblemente

- un valor D10 en el intervalo de 20 a 30 µm,
 un valor D50 en el intervalo de 40 a 60 µm y
 35 un valor D90 en el intervalo de 80 a 110 µm.

Por lo tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que el polvo de poliamida (PP) tiene

- un valor D 10 en el intervalo de 10 a 30 µm,
 un valor D50 en el intervalo de 25 a 70 µm y
 un valor D90 en el intervalo de 50 a 150 µm.

- 40 En el contexto de la presente invención, se entiende por "valor D10" el tamaño de partícula al que el 10% en volumen de las partículas, referido al volumen total de las partículas, son menores o iguales al valor D10 y 90% en volumen de las partículas, referido al volumen total de las partículas, son más grandes que el valor D10. De manera análoga, se entiende por "valor D50" el tamaño de partícula al que el 50% en volumen de las partículas, referido al volumen total de las partículas, son menores o iguales al valor D50 y 50% en volumen de las partículas, referido al volumen total de las partículas, son mayores que el valor D50. De manera correspondiente, se entiende por "valor D90" el tamaño de
- 45

partícula al que el 90% en volumen de las partículas, referido al volumen total de las partículas, son menores o iguales al valor D90 y 10% en volumen de las partículas, referido al volumen total de partículas son mayores que el valor D90.

Para determinar los tamaños de partícula, el polvo de poliamida (PP) se suspende en seco con aire comprimido o en un disolvente como agua o etanol y se mide esta suspensión. Los valores D10, D50 y D90 se determinan mediante difracción láser usando un Mastersizer 3000 de Malvern. La evaluación se lleva a cabo mediante difracción de Fraunhofer.

El polvo de poliamida (PP) según la invención también tiene una densidad aparente particularmente alta, por ejemplo, una densidad aparente en el intervalo de 0,3 a 0,7 g/cm³, preferiblemente en el intervalo de 0,4 a 0,65 g/cm³ y de modo particularmente preferible en el intervalo de 0,45 a 0,6 g/cm³.

10 El polvo de poliamida (PP) puede contener la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina y el al menos un aditivo (A) en cualquier cantidad.

El polvo de poliamida (PP) normalmente contiene la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina y el al menos un aditivo (A) en las cantidades en las que se hayan combinado la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) y el al menos un aditivo (A) en la etapa a).

15 Por ejemplo, el polvo de poliamida (PP) contiene la al menos una poliamida parcialmente cristalina en el intervalo de 95 a 99,95% en peso y el al menos un aditivo (A) en el intervalo de 0,05 a 5% en peso, referido al peso total del polvo de poliamida (PP).

20 El polvo de poliamida (PP) contiene preferiblemente la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) en el intervalo de 98 a 99,95% en peso y el al menos un aditivo (A) en el intervalo de 0,05 a 2% en peso, cada uno referido al peso total del polvo de poliamida (PP).

En una forma de realización adicional, el polvo de poliamida (PP) contiene la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) en el intervalo de 60 a < 95% en peso y el al menos un aditivo (A) en el intervalo de > 5 a 40% en peso, respectivamente referido al peso total del polvo de poliamida (PP).

25 En esta forma de realización, el polvo de poliamida (PP) contiene preferiblemente la al menos una poliamida parcialmente cristalina (P) en el intervalo de 95 a 99,95% en peso y el al menos un aditivo (A) en el intervalo de 0,05 a 5% en peso, cada uno referido al peso total del polvo de poliamida (PP).

Del modo más preferible, el polvo de poliamida (PP) en esta forma de realización contiene la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina en el intervalo de 98 a 99,95% en peso y el al menos un aditivo (A) en el intervalo de 0,05 a 2% en peso, cada uno referido al peso total del polvo de poliamida (PP).

30 No hace falta decir que si también se ha combinado otro aditivo en la etapa a), entonces el polvo de poliamida (PP) obtenido en la etapa f) también contiene este otro aditivo. El polvo de poliamida (PP) normalmente contiene entonces este otro aditivo en las cantidades en las que se combinó en la etapa a).

El polvo de poliamida (PP) también puede contener residuos del disolvente (LM).

35 Por "residuos" del disolvente (LM) se entiende, por ejemplo, disolvente (LM) en el intervalo de 0,01 a 5% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 3% en peso y de modo particularmente preferible en el intervalo de 0,1 a 1% en peso del disolvente (LM), referido en cada caso al peso total del polvo de poliamida (PP).

40 Si el polvo de poliamida (PP) contiene el al menos un aditivo (A) en el intervalo de > 5 a 50% en peso, el al menos un aditivo (A) preferiblemente en el intervalo de 10 a 40% en peso y de forma especialmente preferente el al menos un aditivo (A) en el intervalo del 10 al 30% en peso, referido en cada caso al peso total del polvo de poliamida (PP), entonces el polvo de poliamida (PP) es llamado lote maestro (masterbatch). Un lote maestro de este tipo se diluye normalmente con poliamida (P) parcialmente cristalina adicional antes de su uso, por ejemplo, en un procedimiento de sinterización selectiva con láser y/o para la preparación de cuerpos moldeados. Tales procedimientos son conocidos por los expertos en la técnica.

45 En el polvo de poliamida (PP), el al menos un aditivo (A) está normalmente presente en forma dispersa en la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina. El al menos un aditivo (A) forma entonces la fase dispersa (fase interna) y la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina forma el medio de dispersión (fase externa).

El polvo de poliamida (PP) generalmente tiene una temperatura de fusión ($T_{M(PP)}$) en el intervalo de 180 a 270° C. La temperatura de fusión ($T_{M(PP)}$) del polvo de poliamida (PP) se encuentra preferiblemente en el intervalo de 185 a 260° C y de manera particularmente preferida en el intervalo de 190 a 245° C.

50 Por lo tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que el polvo de poliamida (PP) tiene una temperatura de fusión ($T_{M(PP)}$) en el intervalo de 180 a 270° C.

La temperatura de fusión ($T_{M(PP)}$) del polvo de poliamida (PP) se determina en el contexto de la presente invención mediante calorimetría diferencial dinámica (DDK; differential Scanning Calorimetry, DSC). Normalmente se mide un ciclo de calefacción (H) y un ciclo de refrigeración (K). Se obtiene un diagrama DSC, como se muestra a modo de ejemplo en la figura 1. Por temperatura de fusión ($T_{M(PP)}$) se entiende entonces la temperatura a la que el pico de fusión del ciclo de calentamiento (H) del diagrama DSC tiene un máximo. La temperatura de fusión ($T_{M(PP)}$) es, por lo tanto, diferente de la temperatura de inicio de la fusión (T_{M}^{inicio}) descrita más adelante. La temperatura de fusión ($T_{M(PP)}$) suele estar por encima de la temperatura de inicio de la fusión (T_{M}^{inicio}).

El polvo de poliamida (PP) también suele tener una temperatura de cristalización ($T_{C(PP)}$) en el intervalo de 120 a 250° C. La temperatura de cristalización ($T_{C(PP)}$) del polvo de poliamida (PP) se encuentra preferiblemente en el intervalo de 130 a 240 °C y de manera particularmente preferida en el intervalo de 140 a 235 °C.

Por tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que el polvo de poliamida (PP) tiene una temperatura de cristalización ($T_{C(PP)}$) en el intervalo de 120 a 250 °C.

La temperatura de cristalización ($T_{C(PP)}$) también se determina en el contexto de la presente invención mediante calorimetría diferencial dinámica (DDK; differential Scanning Calorimetry o calorimetría diferencial de barrido, DSC). Como se describió anteriormente, normalmente se mide un ciclo de calentamiento (H) y un ciclo de enfriamiento (K). Se obtiene un diagrama DSC, como se muestra a modo de ejemplo en la figura 1. La temperatura de cristalización ($T_{C(PP)}$) es entonces la temperatura en el mínimo del pico de cristalización de la curva DSC. La temperatura de cristalización ($T_{C(PP)}$) es, por tanto, la temperatura de inicio de la cristalización (T_{C}^{inicio}) descrita más adelante.

El polvo de poliamida (PP) también suele tener una temperatura de transición vítrea ($T_{G(PP)}$). La temperatura de transición vítrea ($T_{G(PP)}$) del polvo de poliamida (PP) se encuentra habitualmente en el intervalo de 0 a 110 ° C, preferiblemente en el intervalo de 40 a 105° C y con especial preferencia en el intervalo de 40 a 105° C.

La temperatura de transición vítrea ($T_{G(PP)}$) del polvo de poliamida (PP) se determina mediante calorimetría diferencial dinámica. De acuerdo con la invención, para la determinación se mide un primer ciclo de calentamiento (H 1), luego un ciclo de enfriamiento (K) y luego un segundo ciclo de calentamiento (H2) de una muestra del polvo de poliamida (PP) (peso aprox. 8,5 g). La velocidad de calentamiento para el primer ciclo de calentamiento (H1) y el segundo ciclo de calentamiento (H2) es de 20 K/min, la velocidad de enfriamiento para el ciclo de enfriamiento (K) también es de 20 K/min. En el área de la transición vítrea del polvo de poliamida (PP) se obtiene una etapa en el segundo ciclo de calentamiento (H2) del diagrama DSC. La temperatura de transición vítrea ($T_{G(PP)}$) del polvo de poliamida (PP) corresponde a la temperatura a la mitad de la altura de la etapa en el diagrama DSC. Este procedimiento para determinar la temperatura de transición vítrea es conocido por el experto en la técnica.

El polvo de poliamida (PP) también suele tener una ventana de sinterización (W_{PP}). Como se detalla más adelante, la ventana de sinterización (W_{PP}) es la diferencia entre la temperatura de inicio de fusión (T_{M}^{inicio}) y la temperatura de inicio de cristalización (T_{C}^{inicio}). La temperatura de inicio de fusión (T_{M}^{inicio}) y la temperatura de inicio de la cristalización (T_{C}^{inicio}) se determina como se describe a continuación.

La ventana de sinterización (W_{PP}) del polvo de poliamida (PP) se encuentra preferiblemente en el intervalo de 15 a 40 K (Kelvin), de modo particularmente preferible en el intervalo de 20 a 35 K y de modo particularmente preferible en el intervalo de 20 a 30 K.

Por lo tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento en el que el polvo de poliamida tiene una ventana de sinterización (W_{PP}), en cuyo caso la ventana de sinterización (W_{PP}) es la diferencia entre la temperatura de inicio de fusión (T_{M}^{inicio}) y la temperatura de inicio de cristalización (T_{C}^{inicio}) y la ventana de sinterización (W_{PP}) está en el intervalo de 15 a 40 K.

Por tanto, también es objeto de la presente invención un polvo de poliamida (PP) que se puede obtener mediante el procedimiento según la invención.

Debido a las propiedades del polvo de poliamida (PP) descritas anteriormente, el polvo de poliamida (PP) según la invención es particularmente adecuado como polvo de sinterización (SP).

Por tanto, también es objeto de la presente invención el uso de un polvo de poliamida (PP) según la invención como polvo de sinterización (SP).

También es objeto de la presente invención un procedimiento para preparar un cuerpo moldeado por sinterización selectiva con láser de un polvo de poliamida (PP) según la invención.

50 Sinterización selectiva con láser

El procedimiento de sinterización selectiva con láser es conocido *per se* por el experto en la técnica, por ejemplo, por la patente US 6,136,948 y WO 96/06881.

Durante la sinterización por láser, se coloca una primera capa de un polvo sinterizable en un lecho de polvo y se expone local y brevemente a un rayo láser. Solo la parte del polvo sinterizable que ha sido irradiada por el rayo láser

se funde selectivamente (sinterización selectiva con láser). El polvo sinterizable fundido fluye entre sí y de esta manera forma una masa fundida homogénea en la zona irradiada. Luego, el área se enfría nuevamente y la masa fundida homogénea se solidifica nuevamente. Luego disminuye el grosor de la primera capa del lecho de polvo, se aplica una segunda capa del polvo sinterizable, se irradia selectivamente con el láser y se funde. Como resultado, por un lado, la segunda capa superior del polvo sinterizable se conecta a la primera capa inferior; además, las partículas del polvo sinterizable se conectan entre sí dentro de la segunda capa mediante fusión. Disminuyendo el lecho de polvo, se repite la aplicación del polvo sinterizable y la fusión del polvo sinterizable, se pueden preparar moldes tridimensionales. Mediante la exposición selectiva de determinados sitios al rayo láser, es posible preparar molduras que, por ejemplo, también tienen cavidades. No es necesario un material de soporte adicional ya que el propio polvo sinterizable no fundido funciona como material de soporte.

Todos los polvos conocidos por los expertos en la técnica que se pueden fundir mediante exposición a láser son adecuados como polvos sinterizables en la sinterización selectiva con láser. Según la invención, el polvo de poliamida (PP), también denominado polvo de sinterización (SP), se utiliza como polvo sinterizable en la sinterización selectiva con láser.

Por tanto, en el contexto de la presente invención, los términos "polvo sinterizable", "polvo de poliamida (PP)" y "polvo de sinterización (SP)" pueden utilizarse como sinónimos ya que tienen el mismo significado.

Los expertos en la técnica conocen láseres adecuados para la sinterización selectiva con láser e incluyen, por ejemplo, láseres de fibra, láseres Nd:YAG (láseres de itrio-aluminio-granate dopado con neodimio) y láseres de dióxido de carbono.

El intervalo de fusión del polvo sinterizable, la denominada "ventana de sinterización (W)", es de particular importancia en el procedimiento de sinterización selectiva con láser. Si el polvo sinterizable es el polvo de poliamida (PPP) según la invención, entonces en el contexto de la presente invención la ventana de sinterización (W) se denomina "ventana de sinterización (W_{PPP})" del polvo de poliamida (PP).

La ventana de sinterización (W) de un polvo sinterizable se puede determinar, por ejemplo, mediante calorimetría diferencial dinámica (DDK; differential scanning calorimetry o calorimetría diferencial de barrido, DSC).

En la calorimetría diferencial dinámica, la temperatura de una muestra, en el presente caso una muestra del polvo sinterizable, y la temperatura de una referencia cambian linealmente con el tiempo. Para ello, se suministra calor a la muestra y a la referencia y se disipa de estas. Se determina la cantidad de calor Q que es necesaria para mantener la muestra a la misma temperatura que la de referencia. La cantidad de calor Q_R suministrada a la referencia o disipada de la misma sirve como valor de referencia.

Si la muestra sufre una transición de fase endotérmica, se debe suministrar una cantidad adicional de calor Q para mantener la muestra a la misma temperatura que la referencia. Si tiene lugar una transición de fase exotérmica, se debe disipar una cantidad de calor Q para mantener la muestra a la misma temperatura que la de referencia. La medición proporciona un diagrama DSC en el que la cantidad de calor Q que se suministra a la muestra o se extrae de la misma se representa como una función de la temperatura T.

Por lo general, se lleva a cabo primero un ciclo de calentamiento (H) durante la medición, es decir, la muestra y la referencia se calientan linealmente. Mientras la muestra se derrite (cambio de fase sólido / líquido), se debe suministrar una cantidad adicional de calor Q para mantener la muestra a la misma temperatura que la referencia. Entonces se observa un pico en el diagrama DSC, el llamado pico de fusión.

Después del ciclo de calentamiento (H), normalmente se mide un ciclo de enfriamiento (K). La muestra y la referencia se enfrían linealmente, por lo que el calor se disipa de la muestra y la referencia. Durante la cristalización o solidificación de la muestra (transición de fase líquido/sólido), se debe disipar una mayor cantidad de calor Q para mantener la muestra a la misma temperatura que la de referencia, ya que el calor se libera durante la cristalización o la solidificación. En el diagrama DSC del ciclo de enfriamiento (K) se observa entonces un pico, el llamado pico de cristalización, en la dirección opuesta al pico de fusión.

En el contexto de la presente invención, el calentamiento durante el ciclo de calentamiento (H) tiene lugar normalmente a una velocidad de calentamiento de 20 K/min. En el contexto de la presente invención, el enfriamiento durante el ciclo de enfriamiento (K) tiene lugar normalmente a una velocidad de enfriamiento de 20 K/min.

Un diagrama DSC con un ciclo de calentamiento (H) y un ciclo de enfriamiento (K) se muestra como ejemplo en la figura 1. La temperatura de inicio de fusión (T_M^{inicio}) y la temperatura de inicio de cristalización (T_C^{inicio}) se pueden determinar utilizando el diagrama DSC.

Para determinar la temperatura de inicio de la fusión (T_M^{inicio}), se coloca una tangente a la línea de base del ciclo de calentamiento (H), que se ejecuta a temperaturas por debajo del pico de fusión. Se coloca una segunda tangente al primer punto de inflexión del pico de fusión que está a temperaturas inferiores a la temperatura en el máximo del pico de fusión. Las dos tangentes se extrapolan hasta tal punto que se cruzan. La extrapolación perpendicular del punto de intersección en el eje de temperatura indica la temperatura de inicio de la fusión (T_M^{inicio}).

5 Para determinar la temperatura de inicio de la cristalización (T_C^{inicio}), se coloca una tangente a la línea de base del ciclo de enfriamiento (K), que pasa a las temperaturas por encima del pico de cristalización. Se coloca una segunda tangente al punto de inflexión del pico de cristalización que se encuentra a temperaturas superiores a la temperatura en el mínimo del pico de cristalización. Las dos tangentes se extrapolan hasta tal punto que se cruzan. La extrapolación perpendicular del punto de intersección en el eje de temperatura indica la temperatura de inicio de la cristalización (T_C^{inicio}).

La ventana de sinterización (W) resulta de la diferencia entre la temperatura de inicio de fusión (T_M^{inicio}) y la temperatura de inicio de cristalización (T_C^{inicio}). Se aplica lo siguiente:

$$W = T_M^{\text{onset}} - T_C^{\text{onset}} .$$

10 En el contexto de la presente invención, los términos "ventana de sinterización (W)", "tamaño de la ventana de sinterización (W)" y "diferencia entre la temperatura de inicio de fusión (T_M^{inicio}) y la temperatura de inicio de cristalización (T_C^{inicio})" tienen el mismo significado y se utilizan como sinónimos.

La presente invención se ilustra con más detalle mediante los siguientes ejemplos, aunque sin limitarse a los mismos.

Preparación de las mezclas extrudidas (eM)

15 En un extrusor se combinaron poliamida 6 e Irganox 1098 (N,N'-1,6-hexanodilbis[3,5-bis(1,1-dimetil)etil]-4-hidroxi) para obtener una mezcla extrudida (eM1), que contiene poliamida 6 con un contenido de 0,4% en peso de Irganox 1098, referido al peso total de la mezcla extrudida (eM1).

Además, se produjo una segunda mezcla extrudida (eM2), que contiene poliamida 6 con un contenido de 0,3% en peso de negro especial (negro de humo), referido al peso total de la segunda mezcla extrudida (eM2).

20 *Preparación de polvo de poliamida (PP)*

Las mezclas extrudidas (eM1) y (eM2) se disolvieron posteriormente en los disolventes (LM) y luego se precipitaron a partir de estos para obtener el polvo de poliamida (PP). En los ejemplos E1 y E2 de acuerdo con la invención, la primera mezcla extrudida (eM1) y la segunda mezcla extrudida (eM2) se disolvieron cada una en una mezcla de caprolactama en agua (contenido de caprolactama 42% en peso) y luego se precipitaron de la misma. En los ejemplos comparativos V1 y V2, las mezclas extrudidas (eM1) y (eM2) se disolvieron cada una en etanol y luego se precipitaron a partir de ellas. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Ejemplo No.	Realización	Densidad aparente [g/mol]	Fracción de materiales finos < 10 μm	Forma de partícula
E1	25 g de eM1 en 250 g de 42,5% de caprolactama en agua	0,43	0%	redonda; fina-porosa; muy uniforme
V1	25 g de eM2 en 250 g de EtOH	0,18	7%	con ángulos; no uniforme; con poros de celdas muy gruesas
E2	25 g de eM2 en 250g de 42,5% de caprolactama en agua	0,42	2%	redonda; fina-porosa; muy uniforme
V2	25 g de eM2 en 250 g de EtOH	0,14	8%	con ángulos; no uniforme; con poros de celdas muy gruesas

30 Los ejemplos E1 y E2 según la invención muestran que con el procedimiento según la invención se obtienen partículas de poliamida (PP) que tienen una densidad aparente significativamente mayor. Además, mediante el procedimiento según la invención para preparar polvos de poliamida (PP) se reduce significativamente el contenido de materiales finos. Además, las partículas de poliamida preparadas según la invención tienen una forma de partículas más uniforme.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un polvo de poliamida (PP) que contiene al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina y al menos un aditivo (A) seleccionado del grupo que consiste en pigmentos inorgánicos y estabilizadores, que comprende las etapas de
- 5 a) combinar la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina y el al menos un aditivo (A) en un extrusor para obtener una mezcla combinada (cM) que contiene la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina y el al menos un aditivo (A),
- b) extrudir la mezcla combinada (cM) obtenida en la etapa a) desde el extrusor para obtener una mezcla extrudida (eM) que contiene la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina y el al menos un aditivo (A),
- 10 c) introducir la mezcla extrudida (eM) obtenida en la etapa b) en un disolvente (LM) para obtener una primera suspensión (S1) que contiene la mezcla extrudida (eM) y el disolvente (LM); en donde el disolvente (LM) contiene lactama y agua.
- d) calentar la primera suspensión (S1) obtenida en la etapa c) a una primera temperatura (T1), en donde la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina contenida en la mezcla extrudida (eM) se disuelve en el disolvente (LM)
- 15 para obtener una mezcla (G) que contiene la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina disuelta en el disolvente (LM) y el al menos un aditivo (A),
- e) enfriar la mezcla (G) obtenida en la etapa d) a una segunda temperatura (T2), en donde la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina se cristaliza para obtener una segunda suspensión (S2) que contiene el polvo de poliamida (PP) suspendido en el disolvente (LM),
- 20 f) separar el polvo de poliamida (PP) de la segunda suspensión (S2) obtenida en la etapa e).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la primera suspensión (S1) obtenida en la etapa c) se calienta en la etapa d) a una primera temperatura (T1) que está en el intervalo de 140 a 200 °C.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la mezcla (G) obtenida en la etapa d) se enfría en la etapa e) a una segunda temperatura (T2) que está en el intervalo de 100 a 140 °C.
- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la primera suspensión (S1) obtenida en la etapa c) contiene la mezcla extrudida (eM) en el intervalo del 1 al 25 % en peso y el disolvente (LM) en el intervalo del 75 al 99% en peso, referido al peso total de la primera suspensión (S1).
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la mezcla extrudida (eM) obtenida en la etapa b) contiene el al menos un aditivo (A) en el intervalo del 0,05 al 5 % en peso, referido al peso total de la
- 30 mezcla extrudida (eM).
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la mezcla extrudida (eM) obtenida en la etapa b) contiene el al menos un aditivo (A) en el intervalo del > 5 al 50 % en peso, referido al peso total de la mezcla extrudida (eM).
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la al menos una poliamida (P) parcialmente cristalina se selecciona del grupo formado por PA 4, PA 6, PA 7, PA 8, PA 9, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, PA 613, PA 1212, PA 1313, PA 6T, PA MXD6, PA 6/6T, PA 6/6I, PA 6/6I6T, PA 6.36, PA 6/66, PA 6/12, PA 66/6/610, PA PACM 12, PA 6I/6T/PACM y copoliamidas preparadas a partir de dos o más de las poliamidas mencionadas anteriormente.
- 35 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** los estabilizadores se seleccionan del grupo que consiste en fenoles impedidos estéricamente, aminas impedidas estéricamente, fosfitos y estabilizadores de cobre.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** al menos la mezcla (G) se revuelve con un agitador durante la etapa e), encontrándose el aporte de energía específica del agitador en la mezcla (G) en el intervalo de 100 a 500 W/m³.
- 45 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** al extrudir durante la etapa b) la mezcla combinada (cM) se granula hasta un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 6 mm.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** los pigmentos inorgánicos se seleccionan del grupo que consiste en negro de humo y óxidos metálicos.
12. Polvo de poliamida (PP) obtenible mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11.
- 50 13. Uso de un polvo de poliamida (PP) según la reivindicación 12 como polvo de sinterización (SP).

14. Procedimiento para preparar un cuerpo moldeado por sinterización selectiva con láser a partir de un polvo de poliamida (PP) según la reivindicación 12.

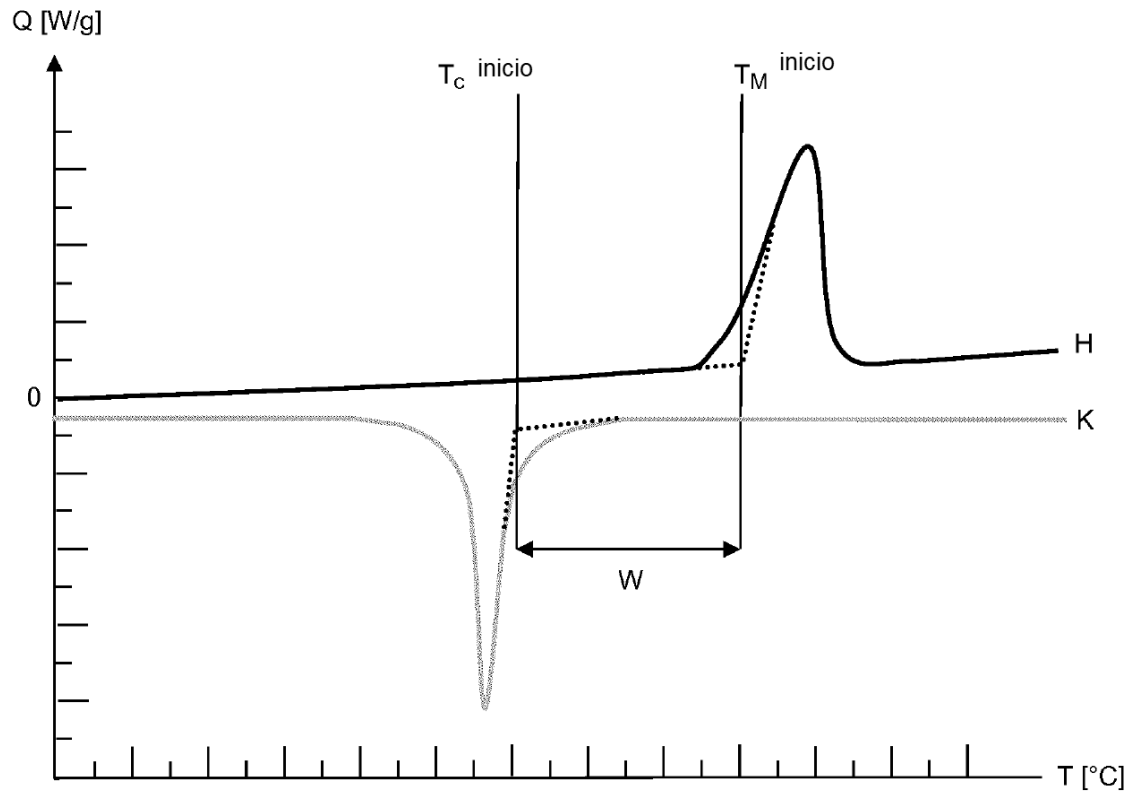


Figura 1