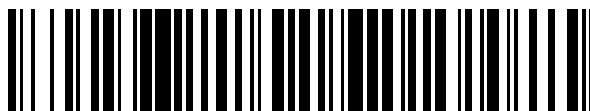


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 947 289**

51 Int. Cl.:

B29C 64/106 (2007.01)
B29C 64/00 (2007.01)
B29C 67/00 (2007.01)
D01F 8/04 (2006.01)
B33Y 10/00 (2015.01)
B33Y 70/10 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2017 PCT/EP2017/081597**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2018 WO18108639**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2017 E 17808503 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2023 EP 3555350**

54 Título: **Filamentos para su uso como un material de soporte en el modelado por deposición fundida**

30 Prioridad:

13.12.2016 EP 16203641

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

04.08.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KOPPING, JORDAN THOMAS;
HERMANT, MARIE-CLAIRE;
SCHMIDT, KRIS;
NESTLE, NIKOLAUS y
KOEHLER, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 947 289 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

Filamentos para su uso como un material de soporte en el modelado por deposición fundida

La presente invención se refiere al uso de un filamento que comprende un material del núcleo (CM) que comprende un precursor de material cerámico (CMP) y el material del núcleo (CM) está revestido con una capa de material del armazón (SM) que comprende un polímero termoplástico como un material de soporte en un proceso de fabricación de filamento fundido. Además, la invención se refiere a objetos tridimensionales y a un proceso para la preparación de los mismos.

Una de las tecnologías de impresión 3D o de fabricación aditiva más usadas es el modelado por deposición fundida (FDM), también conocido como proceso de fabricación con filamento fundido (FFF). Para la producción de objetos tridimensionales, normalmente los filamentos de materiales termoplásticos, suministrados en una bobina, se depositan capa a capa a través de una boquilla calentada sobre una base. Por lo tanto, el material termoplástico se calienta a una temperatura superior a su temperatura de fusión y/o de transición vítrea. El material termoplástico y el gradiente de temperatura se seleccionan para permitir su solidificación esencialmente de forma inmediata al entrar en contacto con la base o con una capa precedente de material termoplástico extruido.

Para formar cada capa, se proporcionan motores de accionamiento para mover la base y/o la boquilla de extrusión (cabezal distribuidor) una respecto a la otra en un patrón predeterminado a lo largo de los ejes x, y y z. El modelado por deposición fundida (FDM) se describió por primera vez en el Documento US 5.121.329. Los materiales típicos para la producción de objetos tridimensionales son los termoplásticos. La producción de objetos tridimensionales metálicos o cerámicos por medio de la fabricación con filamento fundido sólo es posible si el material metálico o cerámico tiene un punto de fusión bajo para que pueda ser calentado y fundido por la boquilla. Si el material metálico o cerámico tiene un punto de fusión alto, es necesario proporcionar el material metálico o cerámico en una composición aglutinante de baja fusión para proporcionar fluidez a la boquilla de extrusión. La composición aglutinante suele comprender un material termoplástico. Al depositar la mezcla compuesta de un material metálico o cerámico en un aglutinante sobre una base, el objeto tridimensional formado es un denominado "cuerpo verde" que comprende el material metálico o cerámico en un aglutinante. Para recibir el objeto metálico o cerámico deseado, hay que eliminar el aglutinante por medios químicos o térmicos y, por último, sinterizar el objeto para formar la pieza metálica o cerámica sólida.

El Documento GB1194592 describe agentes espesantes y de relleno fibrosos consistentes en polioximetileno fibroso y óxido inorgánico finamente dividido que se preparan (a) por medio de la formación de un polioximetileno puro, fibroso y morfológicamente uniforme por medio de polimerización catalítica de trioxano; (b) la reducción del tamaño del polioximetileno fibroso; y (c) la mezcla del polioximetileno de tamaño reducido con 5 a 50% en peso de un óxido pirogénico o precipitado altamente disperso, óxido mixto, o mezcla de óxidos de metales y/o metaloides. El óxido es preferentemente un óxido de aluminio y/o titanio y/o silicio. Una mezcla íntima de polioximetileno y óxido se puede producir de forma continua por medio de molienda por chorro. Los productos son excelentes agentes espesantes y también resultan útiles como cargas para elastómeros y plásticos.

El documento US5645781 se refiere a un procedimiento para preparar un monolito fibroso verde que comprende extraer al menos una primera varilla de alimentación para proporcionar una fibra cerámica verde, la primera varilla de alimentación se prepara por medio de la formación de una primera composición cargada de cerámica que comprende un polímero termoplástico y al menos aproximadamente 40 vol. por ciento de una partícula de cerámica en un núcleo sustancialmente cilíndrico y por medio de la aplicación de una segunda composición cargada de cerámica que comprende un polímero termoplástico y al menos aproximadamente 40 vol. por ciento de una partícula cerámica que difiere de la primera composición cargada de cerámica en el núcleo, y por medio de la formación de un monolito de cerámica verde por medio de la conformación de al menos la fibra cerámica verde, en el que durante la etapa de extrusión, cada composición cargada de cerámica tiene una viscosidad que es aproximadamente equivalente a la de cada otra composición cargada de cerámica. El monolito fibroso verde se puede sinterizar para obtener un monolito fibroso.

El Documento CN105504662A se refiere a un material de alambre de poliformaldehído para impresión 3D y a un procedimiento de preparación del mismo.

Los Documentos US5.738.817 y US5.900.207 describen un proceso de modelado por deposición fundida para fabricar un artículo tridimensional mediante el uso de una mezcla de una composición particulada dispersa en un aglutinante. La composición de partículas comprende materiales cerámicos, metales elementales, aleaciones metálicas y/o aceros. El aglutinante se compone de un polímero, una cera, un elastómero, un adhesivo y un plastificante. El aglutinante se retira del artículo por medio de un ciclo de quemado durante el cual el artículo se calienta lentamente para provocar que algunos de los componentes del sistema aglutinante se fundan y fluyan fuera del artículo. Una vez eliminados estos componentes del artículo, se aumenta la temperatura y los demás componentes del aglutinante se descomponen térmicamente y se eliminan del artículo por difusión y evaporación.

El Documento US2012/0033002 describe un proceso para la preparación de objetos termomagnéticos tridimensionales por medio de la fabricación de filamentos fundidos mediante el uso de una mezcla de un polvo termomagnético y un sistema aglutinante. Este sistema aglutinante comprende polímeros como poliésteres,

polisulfonas, poli(éter sulfonas) y copolímeros de estireno. Tras la impresión del objeto tridimensional, se debe retirar el aglutinante. Para esta etapa son necesarias temperaturas muy elevadas.

5 El Documento DE102013004182A1 se refiere a una composición de impresión para su uso en impresoras 3D que trabajan con el proceso de impresión directa FDM. La composición de impresión consiste en un componente aglutinante orgánico de uno o más polímeros y un componente inorgánico de metales, materiales duros con metales aglutinantes o materiales cerámicos. Tras la impresión, el cuerpo verde moldeado se sinteriza.

10 El Documento WO2015006697 desvela filamentos adaptados para su uso en un sistema de fabricación aditiva, el sistema comprende un aplicador controlado digitalmente que puede depositar un filamento en un plano x-y controlado y en una aplicación de filamento en dirección z para obtener un objeto preformado; el filamento comprende: (a) de aproximadamente 70 a 1 por ciento en peso de un polímero termoplástico; y (b) de aproximadamente 99 al 30 por ciento en peso de una partícula metálica, dispersa en el polímero, partícula que tiene un tamaño de partícula inferior a 500 micrómetros, y revestimiento exterior de modificador interfacial en una cantidad de aproximadamente 0,005 al 10,0 por ciento en peso, todos los porcentajes basados en el peso del filamento.

15 El Documento US2012/0231225 desvela filamentos para su uso en un sistema de fabricación aditiva en base a extrusión. Estos filamentos comprenden una porción central de un primer polímero termoplástico y una porción de armazón de un segundo polímero termoplástico cuya composición es diferente de la del primer material termoplástico. En algunas realizaciones de los filamentos desvelados en el Documento US2012/0231225 el material de la porción de núcleo y de la porción de armazón presentan diferentes temperaturas de cristalización. Esta diferencia en las temperaturas de cristalización es deseada, dado que "reduce las distorsiones, las tensiones internas y el pandeo de los materiales poliméricos semicristalinos cuando se depositan como caminos extruidos para formar capas de modelos 3D". Los materiales inorgánicos no intervienen en ninguno de los filamentos mencionados.

20 El Documento CN105728729 desvela un procedimiento de preparación de materiales compuestos de metal-cerámica, que incluye: mezcla de aglutinantes termoplásticos y polvo de metal o polvo de cerámica, moldeo por extrusión para obtener materiales de impresión para impresora 3D del tipo de deposición fundida; adición de los materiales de impresión anteriores en impresora 3D del tipo de deposición fundida, impresión en embrión con forma, desengrasado para eliminar parte del aglutinante termoplástico, y sinterización. La impresora 3D de deposición fundida se puede usar para imprimir productos de metal o cerámica.

25 El Documento CN105665697 desvela un consumible metálico o cerámico para impresión 3D FDM, preparado a partir de material polimérico (de 15 a 50), compatibilizador (de 0 a 2), polvo metálico o cerámico (de 50 a 80), antioxidante (de 0,1 a 1) y lubricante (de 0,1 a 2) partes en peso. El material polimérico es de polipropileno, polietileno, alc. polivinilo, ácido poliláctico, etc. El polvo metálico es de aluminio, hierro, cobre, plata, oro, titanio, etc. La cerámica es de óxido de silicio, alúmina, arcilla, cuarzo, talco, etc. El procedimiento de preparación del consumible metálico o cerámico incluye el pesaje de los materiales, la mezcla del polvo metálico o cerámico con el compatibilizador, la agitación, la adición de otros materiales, la extrusión con extrusora de doble husillo, el enfriamiento, el secado, el corte en dados para obtener gránulos metálicos o cerámicos unidos con polímeros, la extrusión con extrusora de un solo husillo, el enfriamiento, el secado, el estiramiento y el enrollado para obtener el consumible metálico o cerámico. El procedimiento de impresión del consumible metálico o cerámico incluye la impresión y conformado del consumible metálico o cerámico con impresora 3D FDM, desengrasado, sinterizado a alta temperatura y pulido.

30 El Documento CN103881289 describe un material de soporte que comprende 80 a 100% en peso de poliformaldehído, de 0 a 7% en peso de un tensioactivo (aceite de silicona, parafina o titanato) y 0 a 13% en peso de una carga (carbonato cálcico y/o talco), en el que el contenido de poliformaldehído es inferior al 100% y el contenido de la carga y el tensioactivo es superior a 0%. El material de soporte se produce por medio de la mezcla de las materias primas en un mezclador de plástico durante 1 a 2 minutos para obtener una premezcla, y el extrusado y extracción de la premezcla con una extrusora de un solo tornillo o una extrusora de doble tornillo, el control de al mismo tiempo el diámetro del hilo a 1,75 mm, para obtener el material de soporte de poliformaldehído modificado para impresión 3D.

35 El Documento CN104057090A, la invención desvela un procedimiento para eliminar metal de impresión, metal de producto cerámico, material mezclado de polvo cerámico (como el componente material) y un agente adhesivo polimérico y el agente adhesivo polimérico de un producto de impresión acabado. El Documento US2002130434 se refiere a un procedimiento de coextrusión de un compuesto monolítico fibroso continuo que comprende: a) producir una primera composición cargada de material que comprende un polímero termoplástico y al menos aproximadamente un 40 por ciento en volumen de una partícula cerámica o metálica; b) extruir la primera composición cargada de material en un filamento; c) producir una segunda composición cargada de material que comprende un polímero termoplástico y al menos aproximadamente un 40 por ciento en volumen de una partícula cerámica o metálica que es diferente en composición que la primera composición cargada de material; d) hacer pasar el filamento a través de un conjunto de coextrusión, el conjunto de coextrusión comprende un cabezal de extrusión, una boquilla cónica, una hilera, una carcasa de hilera, un soporte de varilla guía y una varilla guía; e) revestir el filamento con la segunda composición cargada de material a medida que el filamento pasa a través del conjunto de coextrusión para formar un filamento revestido; f) disponer el filamento revestido en una arquitectura deseada para formar un compuesto monolítico fibroso.

El Documento US2015080495 desvela filamentos adaptados para su uso en un sistema de fabricación aditiva, el sistema comprende un aplicador controlado digitalmente que puede depositar un filamento en un plano x-y controlado y en una aplicación de filamento en dirección z para obtener un objeto preformado; el filamento comprende: (a) de aproximadamente 70 a 1 por ciento en peso de un polímero termoplástico; y (b) de aproximadamente 99 al 30 por ciento en peso de una partícula metálica, dispersa en el polímero, partícula que tiene un tamaño de partícula inferior a 500 micrómetros, y revestimiento exterior de modificador interfacial en una cantidad de aproximadamente 0,005 al 10,0 por ciento en peso, todos los porcentajes basados en el peso del filamento.

El Documento WO2016/012486 describe el uso de una mezcla (M) que comprende (a) de 40 a 70 por ciento en volumen de un polvo inorgánico (PI) en base al volumen total de la mezcla (M), (b) de 30 a 60 por ciento en volumen en base al volumen total de la mezcla (M) de un aglutinante (B) que comprende (b1) de 50 a 96 por ciento en peso de al menos un polioximetileno (POM) en base al peso total del aglutinante (B), (b2) de 2 a 35 por ciento en peso de al menos una poliolefina (PO) en base al peso total del aglutinante (B), (b3) de 2 a 40 por ciento en peso de al menos otro polímero (FP) en base al peso total del aglutinante (B) en un proceso de fabricación de filamentos fundidos y un proceso para producir objetos tridimensionales por medio de un proceso de fabricación de filamentos fundidos. Sin embargo, no se desvela un filamento que comprenda un material del núcleo y un material del armazón adicional.

El Documento WO2015/077262 desvela filamentos como insumos para impresoras 3D que comprenden capas o secciones separadas. Estas capas pueden comprender diferentes materiales, tales como polímeros, fibra de carbono, fibra de vidrio, fibra de madera, fibra de nanocelulosa o nanotubos de carbono. Pero el Documento WO2015/07726 no desvela la combinación de un polvo inorgánico y al menos un aglutinante como material del núcleo y al menos un polímero termoplástico como material del armazón.

El Documento WO2017009190 desvela filamentos que comprenden un material del núcleo (CM) revestido con una capa de material del armazón (SM), en el que el material del núcleo (CM) comprende los componentes a) a c)

- a) de 30 a 80% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) de al menos un polvo inorgánico (IP),
- b) de 20 a 70% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) de al menos un aglutinante (B) que comprenda el componente b1)
- b1) al menos un polímero (P)
- c) de 0 a 20% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) de al menos un aditivo (A), y el material del armazón (SM) comprende los componentes d) a f)
- d) de 75 a 100% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) de al menos un polímero termoplástico (TP)
- e) de 0 a 20% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) del al menos un polvo inorgánico (IP),
- f) de 0 a 25% en volumen, en base al peso total del material del armazón (SM) del al menos un aditivo (A), el espesor de la capa de material del armazón es de 0,05 a 0,5 mm.

El objeto subyacente a la presente invención es proporcionar un material que funcione como un material de soporte para filamentos metálicos en impresión 3D.

En consecuencia, la presente invención se dirige al uso de un filamento que comprende un material del núcleo (CM) revestido con una capa de material del armazón (SM), en el que el material del núcleo (CM) comprende los componentes a) a c)

- a) de 30 a 80% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) de al menos precursor de material cerámico (CMP),
- b) de 20 a 70% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) de al menos un aglutinante (B) que comprenda el componente b1)
- b1) al menos un polímero (P)
- c) de 0 a 20% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) de al menos un aditivo (A), y el material del armazón (SM) comprende los componentes d) a f)
- d) de 75 a 100% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) de al menos un polímero termoplástico (TP)
- e) de 0 a 20% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) del al menos un precursor de material cerámico (CMP),
- f) de 0 a 25% en volumen, en base al peso total del material del armazón (SM) del al menos un aditivo (A), en la que el espesor de la capa de material del armazón es de 0,05 a 0,5 mm como un material de soporte en un proceso de fabricación de filamento fundido.

El material cerámico formado a partir del precursor de material cerámico (CMP) tiene poca adherencia con los metales, se puede eliminar fácilmente después del proceso de sinterización, tiene una contracción similar y forma una estructura sólida en la sinterización, igual que con los polvos metálicos.

Una ventaja de los filamentos es su mayor estabilidad mecánica en comparación con los filamentos preparados a

partir del mismo material del núcleo (CM) pero sin el material del armazón (SM). En particular, los filamentos se pueden enrollar en una bobina, mientras que los filamentos sin material del armazón (SM) suelen ser demasiado quebradizos y, por lo tanto, no son adecuados para ser enrollados.

5 Dado que las propiedades mecánicas y, por lo tanto, la procesabilidad de los filamentos en una máquina convencional para un proceso de fabricación de filamentos fundidos (FFF) vienen determinadas principalmente por el material del armazón (SM), existe una mayor libertad de variación con respecto a la composición del material del núcleo (CM) en comparación con los filamentos sin material del armazón (SM). Por ejemplo, la configuración material del armazón (SM)-material del núcleo (CM) permite el uso de cargas significativamente mayores de precursor de material cerámico en el material del núcleo (CM) o aglutinantes y/o aditivos de viscosidad ultrabaja en el material del núcleo (CM) que podrían dar lugar a un núcleo más quebradizo. Sin una capa de material del armazón (SM) no era posible alimentar de forma consistente material altamente quebradizo en las máquinas convencionales usadas en el proceso de fabricación de filamento fundido (FFF). Además, también es posible que los filamentos inventivos presenten un material del núcleo (CM) pegajoso o extremadamente pegajoso, que sin la presencia del material del armazón (SM) bloquearía el mecanismo de alimentación. Por consiguiente, por medio del procedimiento inventivo se pueden llevar a cabo filamentos para su aplicación en un proceso de fabricación de filamentos fundidos (FFF), que obtienen un material del núcleo (CM) de viscosidad ultrabaja o de pegajosidad extrema.

20 El material del núcleo (CM) muestra una buena fluidez a las temperaturas de procesamiento y a las velocidades de cizallamiento usadas en un proceso convencional de Modelado por Deposición Fundida (FDM). Además, no se produce la desmezcla del precursor del material cerámico (CMP) y el aglutinante (B) del material del núcleo (CM) y, por lo general, no surgen grietas de tensión durante el endurecimiento. Otra ventaja de la presente invención es que el aglutinante (B) se puede eliminar fácilmente a temperaturas inferiores al punto de fusión del aglutinante (B), lo que da lugar a una deformación mínima o incluso nula del objeto tridimensional.

25 En una realización de la invención, el polioximetileno (POM) está presente en el aglutinante (B). El polioximetileno (POM) como el componente del aglutinante (B) presenta un alto índice de cristalización y se endurece rápidamente. Además, el polioximetileno (POM) no es conocido por ser un polímero pegajoso, dado que tiene un bajo coeficiente de fricción.

La invención se especifica con más detalle a continuación.

El filamento comprende un material del núcleo (CM) revestido con una capa de material del armazón (SM).

El filamento puede tener cualquier longitud y/o diámetro que los expertos en la técnica consideren apropiado.

30 Preferentemente, el diámetro del filamento es de 1,5 a 3,5 mm, más preferentemente de 2,0 a 3,1 mm, más preferentemente de 2,6 a 3,0 mm.

35 La capa de material del armazón (SM) puede tener cualquier espesor que los expertos en la técnica consideren apropiado. Preferentemente, el espesor de la capa de material del armazón (SM) es de 0,04 a 0,50 mm, más preferentemente de 0,09 a 0,4 mm, más preferentemente de 0,1 a 0,3 mm (diámetro del filamento - diámetro del material del núcleo (CM) = espesor de la capa de material del armazón (SM)).

El material del núcleo (CM) puede tener un diámetro que los expertos en la técnica consideren apropiado. Preferentemente el diámetro del material del núcleo es de 1,5 a 3,0 mm, más preferente de 1,9 a 2,7 mm, y lo más preferente de 2,2 a 2,7 mm.

40 En otra realización de la presente invención, el diámetro del filamento es de 1,5 a 2,0 mm, más preferentemente de 1,6 a 1,9 mm, lo más preferente de 1,6 a 1,8 mm.

Preferentemente, el espesor de la capa de material del armazón (SM) es de 0,01 a 0,3 mm, más preferentemente de 0,02 a 0,2 mm, lo más preferente de 0,02 a 0,1 mm.

Preferentemente, el diámetro del material del núcleo es de 1,5 a 1,7 mm, más preferentemente de 1,6 a 1,7 mm, lo más preferente de 1,6 a 1,7 mm.

45 El material del núcleo (CM) comprende los componentes a) a c).

El material del núcleo (CM) comprende como el componente a) de 30 a 80% en volumen, preferentemente de 40 a 68% en volumen, más preferentemente de 50 a 65% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM), de al menos un precursor de material cerámico (CMP).

50 Los términos "componente (a)" y "precursor de material cerámico (CMP)" a efectos de la presente invención son sinónimos y se usan indistintamente en toda la invención.

Como el componente a), se puede usar cualquier precursor de material cerámico (CMP) conocido. Preferentemente, se usa un precursor de material cerámico sinterizable (CMP) como el componente a). Por "precursor de material cerámico (CMP)" se entiende precisamente un precursor de material cerámico, así como mezclas de dos o más

precursores de material cerámico.

El material cerámico obtenido tras la sinterización del precursor de material cerámico (CMP) puede tener la misma composición química que el precursor de material cerámico (CMP).

5 “Un material cerámico” significa precisamente un material cerámico, así como mezclas de dos o más materiales cerámicos. En el contexto de la presente invención, el término “material cerámico” significa un compuesto no metálico de un metal o un primer metaloide, y un no metal o un segundo metaloide.

10 Por “un metal” se entiende precisamente un metal y también mezclas de dos o más metales. Lo mismo ocurre con “un no metal” y “un primer metaloide”, así como con “un segundo metaloide”. “Un no metal” significa precisamente un no metal y también mezclas de dos o más no metales. “Un primer metaloide” significa precisamente un primer metaloide y también mezclas de dos o más primeros metaloides. “Un segundo metaloide” significa precisamente un segundo metaloide y también mezclas de dos o más segundos metaloides.

El no metal de acuerdo con la presente invención se puede seleccionar entre cualquier no metal de la tabla periódica. Preferentemente, el al menos un no metal se selecciona del grupo formado por carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre.

15 El primer metaloide y el segundo metaloide se pueden seleccionar entre cualquier metaloide de la tabla periódica. Preferentemente, el primer metaloide y/o el segundo metaloide se seleccionan del grupo formado por el boro y el silicio. Debe quedar claro que el primer metaloide y el segundo difieren entre sí. Por ejemplo, si el primer metaloide es boro, entonces el segundo metaloide se selecciona entre cualquier otro metaloide de la tabla periódica de los elementos además del boro.

20 En una realización de la presente invención, el material cerámico se selecciona del grupo que consiste en óxidos, carburos, boruros, nitruros y siliciuros. En una realización preferente, el material cerámico se selecciona del grupo formado por MgO, CaO, SiO₂, Na₂O, Al₂O₃, ZrO₂, Y₂O₃, SiC, Si₃N₄, TiB y AlN. Particularmente preferente, el material cerámico se selecciona del grupo formado por Al₂O₃, ZrO₂ e Y₂O₃.

25 El material cerámico obtenido tras la sinterización del precursor de material cerámico (CMP) puede tener una composición química diferente a la del precursor de material cerámico (CMP).

Por ejemplo, la sinterización de CaCO₃ puede dar lugar a CaO y la sinterización de CaCO₃ y SiO₂ puede dar lugar a CaSiO₃.

30 Para la preparación de los filamentos, el precursor de material cerámico (CMP) se debe pulverizar. Para pulverizar el precursor de material cerámico (CMP), se puede usar cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el material inorgánico se puede triturar. La molienda se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un molino clasificador, en un molino de martillos o en un molino de bolas.

Los tamaños de partícula del precursor de material cerámico (CMP) usado como el componente a) son preferentemente de 0,1 a 80 Dm, particularmente preferentemente de 0,5 a 50 Dm, más preferentemente de 0,1 a 30 Dm, medidos por difracción láser.

35 El material del núcleo comprende (CM) comprende como componente b) de 20 a 70% en volumen, preferentemente 20 a 60% en volumen, más preferentemente de 20 a 50% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM), de al menos un aglutinante (B).

Los términos “componente b)” y “aglutinante (B)” a efectos de la presente invención son sinónimos y se usan indistintamente en toda la invención.

40 El aglutinante (B) comprende un componente b1) que es al menos un polímero (P).

Preferentemente, el aglutinante (B) comprende de 50 a 96% en peso, más preferentemente de 60 a 90% en peso, más preferentemente de 70 a 85% en peso del al menos un polímero (P), en base al peso total del aglutinante (B), como el componente b1).

Preferentemente, el al menos un polímero (P) es un polioximetileno (POM).

45 Como el componente b1), se puede usar al menos un polioximetileno (POM). “Al menos un polioximetileno (POM)” dentro de la presente invención significa precisamente un polioximetileno (POM) y también mezclas de dos o más polioximetilenos (POM).

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

Los homopolímeros de polioximetileno (POM) se suelen preparar por medio de la polimerización de un monómero

seleccionado de una fuente de formaldehído (b1a).

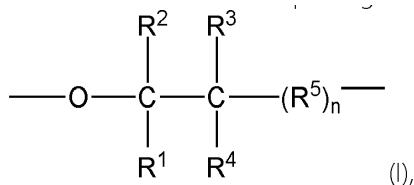
El término "fuente de formaldehído b1a) se refiere a sustancias que pueden liberar formaldehído en las condiciones de reacción de la preparación de polioximetileno (POM).

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

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

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

15 De forma muy general, el polioximetileno (POM) de acuerdo con la presente invención tienen al menos un 50% en moles de unidades de repetición de $-\text{CH}_2\text{O}-$ en la cadena principal del polímero. Los copolímeros de polioximetileno (POM) adecuados son en particular los que comprenden las unidades repetitivas $-\text{CH}_2\text{O}-$ y de 0,01 a 20% en moles, en particular de 0,1 a 10% en moles y muy particularmente preferentemente de 0,5 a 6% en moles de unidades repetitivas de la fórmula (I),



en la que

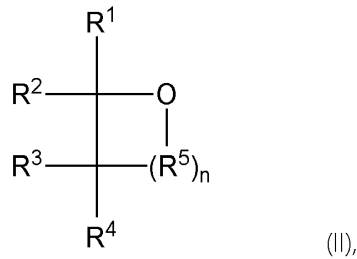
20 R^1 a R^4 se seleccionan cada una independientemente de la otra del grupo formado por H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ sustituido por halógeno;
 R^5 se selecciona del grupo formado por un enlace químico, un grupo $(-\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b}-)$ y un grupo $(-\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b}\text{O}-)$, en el que
 25 R^{5a} y R^{5b} se seleccionan cada uno independientemente del otro del grupo que consiste en H y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ no sustituido o al menos monosustituido, en el que los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en F, Cl, Br, OH y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$;
 n es 0, 1, 2 o 3.

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

35 En el contexto de la presente invención, definiciones tales como alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, como por ejemplo se ha definido anteriormente para los radicales R^1 a R^4 en la fórmula (I), significan que este sustituyente (radical) es un radical alquilo con un número de átomos de carbono de 1 a 4. El radical alquilo puede ser lineal o ramificado y también opcionalmente cíclico. Los radicales alquilo que tienen tanto un componente cíclico como un componente lineal también entran en esta definición. Los ejemplos de radicales alquilo son metilo, etilo, *n*-propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo.

40 En el contexto de la presente invención, las definiciones, tales como alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ sustituido por halógeno, como por ejemplo se ha definido anteriormente para los radicales R^1 a R^4 en la fórmula (I), significan que el alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ está sustituido por al menos un halógeno. Los halógenos son F (flúor), Cl (cloro), Br (bromo) e I (yodo).

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



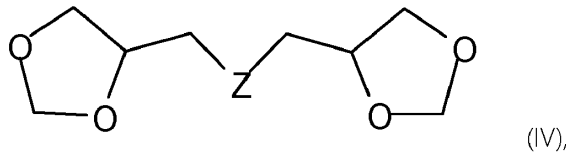
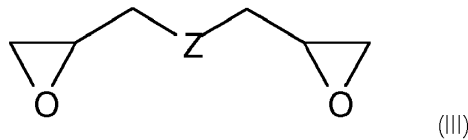
en los que

R¹ a R⁵ y n tienen los significados definidos anteriormente para la fórmula general (I).

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

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

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



15

en el que

Z se selecciona del grupo formado por un enlace químico, un grupo (-O-) y un grupo (-O-R⁶-O-), en el que R⁶ se selecciona del grupo que consiste en alquileno C₁-C₈ y cicloalquileno C₃-C₈ no sustituidos.

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

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

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

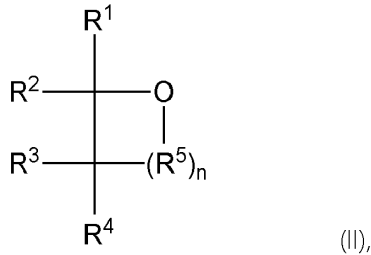
En una realización preferente, el componente b1) es un copolímero de polioximetileno (POM) preparado por medio de la polimerización de al menos 50% en moles de una fuente de formaldehído, de 0,01 a 20% en moles de al menos un primer comonómero (b1b) y de 0 a 20% en moles de al menos un segundo comonómero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

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

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

Otro objeto de la presente invención es por lo tanto un filamento, en el que el componente b1) es un copolímero de polioximetileno (POM) que se prepara por medio de la polimerización de

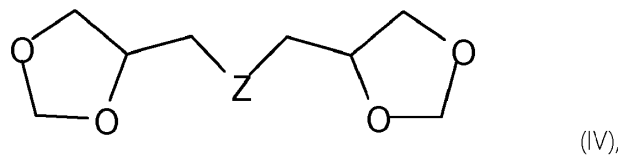
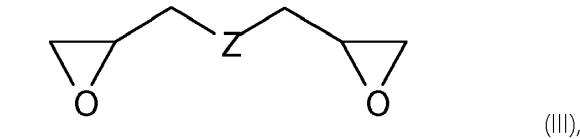
- de al menos 50% en moles de una fuente de formaldehído (b1a),
- de 0,01 a 20% en moles de al menos un primer comonómero (b1b) de la fórmula general (II)



en la que

- R¹ a R⁴ se seleccionan cada una independientemente de la otra del grupo formado por H, alquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄ sustituido por halógeno;
- R⁵ se selecciona del grupo formado por un enlace químico, un grupo (-CR^{5a}R^{5b}-) y un grupo (-CR^{5a}R^{5b}O-), en el que
- R^{5a} y R^{5b} se seleccionan cada una independientemente de la otra del grupo que consiste en H y alquilo C₁-C₄ no sustituido o al menos monosustituido, en la que los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en F, Cl, Br, OH y alquilo C₁-C₄;
- n es 0, 1, 2 o 3; y

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



en el que

- Z se selecciona del grupo formado por un enlace químico, un grupo (-O-) y un grupo (-O-R⁶-O-), en el que
- R⁶ se selecciona del grupo que consiste en alquileno C₁-C₈ y cicloalquileno C₃-C₈ no sustituidos.

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

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

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

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

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

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

Preferentemente, el aglutinante (B) comprende del 2 al 35% en peso, más preferentemente del 3 al 20% en peso, más preferentemente del 4 al 15% en peso del componente b2).

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

Las poliolefinas (PO) son conocidas *per se* y están disponibles comercialmente. Se suelen preparar por medio de la polimerización de monómeros de alqueno C₂-C₈, preferentemente por medio de la polimerización de monómeros de alqueno C₂-C₄.

- 10 En el contexto de la presente invención, alqueno C₂-C₈ significa hidrocarburos no sustituidos o al menos monosustituidos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y al menos un doble enlace carbono-carbono (doble enlace C-C). "Al menos un doble enlace carbono-carbono" significa precisamente un doble enlace carbono-carbono y también dos o más dobles enlaces carbono-carbono.

- 15 En otras palabras, alqueno C₂-C₈ significa que los hidrocarburos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono son insaturados. Los hidrocarburos pueden ser ramificados o no ramificados. Los ejemplos de alquenos C₂-C₈ con un doble enlace C-C son el eteno, el propeno, el 1-buteno, el 2-buteno, el 2-metil-propeno (= isobutileno), el 1-penteno, el 2-penteno, el 2-metil-1-buteno, el 3-metil-1-buteno, el 1-hexeno, el 2-hexeno, el 3-hexeno y el 4-metil-1-penteno. Los ejemplos de alquenos C₂-C₈ con dos o más dobles enlaces C-C son aleno, 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-butadieno (= isopreno).

- 20 Si los alquenos C₂-C₈ tienen un enlace doble C-C, las poliolefinas (PO) preparadas a partir de esos monómeros son lineales. Si en los alquenos C₂-C₈ hay más de un doble enlace, las poliolefinas (PO) preparadas a partir de esos monómeros se pueden reticular. Se prefieren las poliolefinas lineales (PO).

También es posible usar copolímeros de poliolefina (PO), que se preparan mediante el uso de diferentes monómeros de alqueno C₂-C₈ durante la preparación de las poliolefinas (PO).

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

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

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

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

Preferentemente, el aglutinante (B) comprende de 2 a 40% en peso, más preferentemente de 5 a 30% en peso, más preferentemente de 10 a 26% en peso, en base al peso total del aglutinante (B), como el componente b3).

- 40 El componente (b3) de acuerdo con la presente invención es al menos otro polímero (FP). "Al menos un polímero adicional (PF)" dentro de la presente invención significa precisamente un polímero adicional (PF) y también mezclas de dos o más polímeros adicionales (PF).

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

- 45 De acuerdo con la presente invención, el al menos otro polímero (FP) se selecciona preferentemente del grupo que consiste en un poliéter, un poliuretano, un poliepóxido, una poliamida, un polímero aromático vinílico, un poli(éster vinílico), un poli(éter vinílico), un poli(alquil(met)acrilato) y copolímeros de los mismos.

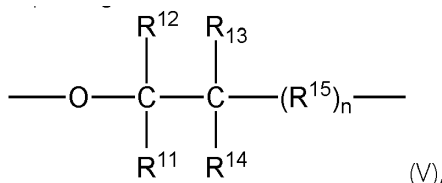
Otro objeto de la presente invención es por lo tanto un filamento, en el que el polímero adicional (PF) es al menos un polímero adicional (PF) seleccionado del grupo que consiste en un poliéter, un poliuretano, un poliepóxido, una poliamida, un polímero aromático vinílico, un poli(éster vinílico), un poli(éter vinílico), un poli(alquil(met)acrilato) y copolímeros de los mismos.

- 50 Preferentemente, el componente (b3), el al menos un polímero adicional (FP), se selecciona del grupo formado por un poli(óxido de alqueno C₂-C₆), un poliuretano alifático, un epóxido alifático no reticulado una poliamida alifática, un

polímero aromático vinílico, un poli(éster vinílico) de un ácido carboxílico alifático C₁-C₈, un poli(éter vinílico) de un alquil vinil éter C₁-C₈, un poli(alquil(me)acrilato) de un alquilo C₁₋₈ y copolímeros de los mismos.

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

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



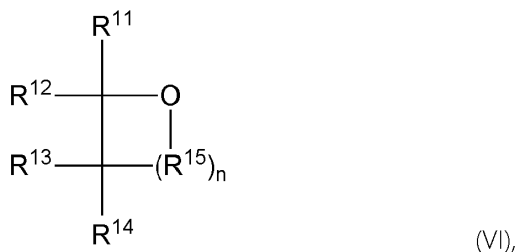
- 5 en la que
- R¹¹ a R¹⁴ se seleccionan cada una independientemente de la otra del grupo formado por H, alquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄ sustituido por halógeno;
- 10 R¹⁵ se selecciona del grupo formado por un enlace químico, un grupo (-CR^{15a}R^{15b}-) y un grupo (-CR^{15a}R^{15b}O-), en el que
- R^{15a} y R^{15b} se seleccionan cada uno independientemente del otro del grupo que consiste en H y alquilo C₁-C₄ no sustituido o al menos monosustituido, en el que los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en F, Cl, Br, OH y alquilo C₁-C₄;
- n es 0, 1, 2 o 3.

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

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

- 20 Un poliéter preferente de acuerdo con la presente invención es, por ejemplo, un poli(alquilenglicol), también conocido como poli(óxido de alquileo).

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



en la que

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

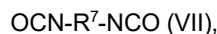
- 30 Un poli(óxido de alquileo) preferente de acuerdo con la presente invención se deriva de monómeros de la fórmula general (VI) que tienen de 2 a 6 átomos de carbono en el anillo. En otras palabras, preferentemente, el poli(óxido de alquileo) es un poli(óxido de alquileo C₂-C₆). Se da especial preferencia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

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

- 40 El peso molecular promedio en número de los productos de condensación resultantes suele estar en el intervalo de 250 a 150 000 g/mol, preferentemente de 500 a 120 000 g/mol, y más preferentemente de 2 000 a 100 000 g/mol.

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

5 Dentro de la presente invención, se prefieren los poliuretanos alifáticos. Se pueden preparar, por ejemplo, por poliadición de poliisocianatos alifáticos y compuestos polihidroxi alifáticos. Entre los poliisocianatos, se prefieren los diisocianatos de la fórmula general (VII)



en la que

R^7 es un alquileo $C_1\text{-}C_{20}$ o cicloalquileo $C_4\text{-}C_{20}$ sustituido o sin sustituir, en el que los sustituyentes se seleccionan del grupo formado por F, Cl, Br y alquilo $C_1\text{-}C_6$.

10 Preferentemente R^7 es un alquileo $C_2\text{-}C_{12}$ sustituido o no sustituido o cicloalquileo $C_6\text{-}C_{15}$.

En el contexto de la presente invención, definiciones tales como alquileo $C_1\text{-}C_{20}$ significan alcanodiilo $C_1\text{-}C_{20}$. El alquileo $C_1\text{-}C_{20}$ es un hidrocarburo que tiene dos valencias libres y un número de átomos de carbono de 1 a 20. El alquileo $C_1\text{-}C_{20}$ de acuerdo con la presente invención puede ser ramificado o no ramificado.

15 En el contexto de la presente invención, definiciones tales como cicloalquileo $C_4\text{-}C_{20}$ significan cicloalcanodiilo $C_4\text{-}C_{20}$. Un cicloalquileo $C_4\text{-}C_{20}$ es un hidrocarburo cíclico que tiene dos valencias libres y un número de átomos de carbono de 4 a 20. Los hidrocarburos que tienen dos valencias libres, un componente cíclico y también uno lineal y un número de átomos de carbono de 4 a 20 también entran en esta definición.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Las poliamidas preferentes son las poliamidas semicristalinas o amorfas.

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

diaminas.

Los ejemplos que se pueden mencionar de poliamidas que derivan de lactamas son las poliamidas que derivan de policaprolactama, de policaprilolactama y/o de polilaurolactama. Si se usan poliamidas obtenibles a partir de ácidos dicarboxílicos y diaminas, los ácidos dicarboxílicos que se pueden usar son ácidos alcanodocarboxílicos que tienen de 6 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono. También son adecuados los ácidos dicarboxílicos aromáticos.

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

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

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

Las poliamidas preferentes son la polihexametenadipamida, la polihexametenesebacamida y la policaprolactama, así como el nailon-6/6,6, en particular con una proporción de 75 a 95% en peso de unidades de caprolactama.

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

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

Polímeros AB:

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

25

Polímeros AA/BB:

PA 46	Tetrametilendiamina, ácido adípico
PA 66	Hexametildiamina, ácido adípico
PA 69	Hexametildiamina, ácido azelaico
PA 610	Hexametildiamina, ácido sebácico
PA 612	Hexametildiamina, ácido decanedicarboxílico
PA 613	Hexametildiamina, ácido undecanedicarboxílico
PA 1212	1,12-Dodecanodiamina, ácido decanedicarboxílico
PA 1313	1,13-Diaminotridecano, ácido undecanedicarboxílico
PA 6T	Hexametildiamina, ácido tereftálico
PA MXD6	m-Xilendiamina, ácido adípico
PA 6I	Hexametildiamina, ácido isoftálico
PA 6-3-T	Trimetilhexametildiamina, ácido tereftálico
PA 6/6T	(véase PA 6 y PA 6T)
PA 6/66	(véanse PA 6 y PA 66)
PA 6/12	(véanse PA 6 y PA 12)
PA 66/6/610	(véase PA 66, PA 6 y PA 610)

PA 6I/6T	(véase PA 6I y PA 6T)
PA PACM 6	Diaminodieciclohexilmetano, ácido adípico
PA PACM 12	Diaminodieciclohexilmetano, lauro lactama
PA 6I/6T/PACM	como PA 6I/6T + diaminodieciclohexilmetano
PA 12/MACMI	Lauro lactama, dimetildiaminodieciclohexilmetano, ácido isoftálico
PA 12/MACMT	Lauro lactama, dimetildiaminodieciclohexilmetano, ácido tereftálico
PA PDA-T	Fenilendiamina, ácido tereftálico

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

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

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

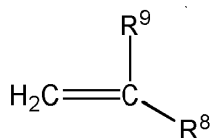
10 Preferentemente, los polímeros aromáticos vinílicos se preparan por medio de la polimerización de radicales libres, por ejemplo por medio de la polimerización en emulsión, en perlas, en solución o a granel. Los posibles iniciadores son, dependiendo de los monómeros y del tipo de polimerización, iniciadores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

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

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

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

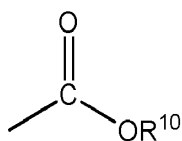
30 Los poli(alquil(me)acrilatos) de la presente invención comprenden poli(alquilacrilatos), poli(alquilmecrilatos) y copolímeros de los mismos. El poli(alquil(me)acrilato) comprende unidades derivadas de monómeros de la fórmula (VIII),



(VIII),

en la que

35 R⁸ se selecciona del grupo que consiste en H y alquilo C₁-C₈, y
R⁹ es un radical de la fórmula (IX)



(IX),

en la que

R¹⁰ es un alquilo C₁-C₁₄,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

40 En una realización de la invención, el aglutinante (B) en el material del núcleo (CM) comprende, además de b1), los componentes b2) y/o b3).

En una realización preferente, el aglutinante (B) además comprende de b1), de 2 a 35% en peso del componente b2), en base al peso total del aglutinante (B), y/o de 2 a 40% en peso del componente b3), en base al peso total del aglutinante (B).

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

b2) es al menos una poliolefina (PO) y

b3) es al menos otro polímero (FP), en caso de que el al menos un polímero (P) del componente b) sea un polioximetileno (POM).

50 El material del núcleo (CM) comprende como el componente c) de 0 a 20% en volumen, preferentemente de 1,5 a 15% en volumen, más preferentemente de 2 a 10% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) del al menos un aditivo (A).

como el componente c), se puede usar al menos un aditivo (A). "Al menos un aditivo (A)" de acuerdo con la presente invención significa precisamente un aditivo (A) y también mezclas de dos o más aditivos (A).

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

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

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

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

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

15 En base al documento WO 2013/117428 A1 y por medio de la aplicación de las definiciones de los componentes de los agentes adherentes en WO 2013/117428 A1, como adhesivos se aplican preferentemente dispersiones que comprenden al menos un polimerizado disperso soluble en agua con un peso molecular medio ponderado inferior a 50000 y una temperatura de transición glas superior o igual a -40 °C hasta inferior o igual a 0 °C, preferentemente superior o igual a -35 °C o igual a 0 °C, preferentemente de una mezcla de monómeros que comprende

20 (a) al menos un 40% en peso de al menos un (me)acrilato de alquilo C1 a C20
 (b) de 0% a 30% en peso de al menos un aromato de vinilo
 (c) al menos un 0,1% en peso de al menos un monómero ácido
 (d) de 0 a 50% en peso de otros monómeros, en la que las cantidades de los monómeros se basan en la suma de todos los monómeros.

25 Además, los adhesivos se pueden aplicar como se describe en el Documento US 4.767.813 y como se especifica en los 3 párrafos siguientes.

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

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

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

40 El material del armazón (SM) comprende los componentes d) a f).

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

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

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

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

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

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

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

El componente e) consiste en 0 a 20% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM), del al menos un precursor de material cerámico (CMP).

El al menos un precursor de material cerámico (CMP) en el componente e) es idéntico al precursor de material cerámico (CMP) definido para el componente a) en el material del núcleo (CM).

10 Preferentemente, el componente e) consiste en un 0% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) del al menos un precursor de material cerámico (CMP) y, por lo tanto, preferentemente no hay componente e) presente en el material del armazón (CM).

15 Sin embargo, en la realización de la invención en la que el componente e) consiste preferentemente en 0% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) del al menos un polvo inorgánico (IP) puede haber trazas de precursor de material cerámico (CMP) presentes en el material del armazón (SM) de menos de 1% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM).

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

20 El al menos un aditivo (A) del componente f) se selecciona entre los mismos compuestos que el aditivo (A) del componente c). El al menos un aditivo (A) del componente f) o la combinación de aditivos (A) en el componente f), puede diferir individualmente del al menos un aditivo (A) del componente c) o combinación de aditivos (A) del componente c) o ser el mismo en una única realización de la invención.

En una realización de la invención el material del núcleo (CM) comprende los componentes a), b) y c)

25 a) de 30 a 80% en volumen, preferentemente de 40 a 68% en volumen, más preferentemente de 50 a 65% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM), de al menos un precursor de material cerámico (CMP),

30 b) de 20 a 70% en volumen, preferentemente de 20 a 60% en volumen, más preferentemente de 20 a 50% en volumen en base al volumen total del material del núcleo (CM) del al menos un aglutinante b) que comprende el componente b1)

35 c) de 0 a 20% en volumen, preferentemente de 1,5 a 15% en volumen, más preferentemente de 2 a 10% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) del al menos un aditivo (A), y el material del armazón (SM) comprende los componentes d) y f)

40 d) de 75 a 100% en volumen, en base al peso total del material del armazón (SM) de al menos un polímero termoplástico (TP),

e) de 0 a 20 % en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) del al menos un precursor de material cerámico (CMP),

45 f) de 0 a 25% en volumen, preferentemente de 0 a 10% en volumen, más preferentemente de 0 a 5% en volumen, más preferentemente de 0 a 3% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) del al menos un aditivo (A), en la que el espesor de la capa de material del armazón (SM) es de 0,05 a 0,5 mm, preferentemente de 0,09 a 0,3 mm, más preferentemente de 0,1 a 0,25 mm.

En otra realización de la invención, el material del núcleo (CM) comprende los componentes a), b) y c)

45 a) de 30 a 80% en volumen, preferentemente de 40 a 68% en volumen, más preferentemente de 50 a 65% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM), de al menos un precursor de material cerámico (CMP),

b) de 20 a 70% en volumen, preferentemente de 20 a 60% en volumen, más preferentemente de 20 a 50% en volumen sobre el volumen total del material del núcleo (CM) del al menos un aglutinante b) que comprende el componente b1)

b1) al menos un polímero (P)

50 c) de 0 a 20% en volumen, preferentemente de 1,5 a 15% en volumen, más preferentemente de 2 a 10% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) del al menos un aditivo (A), y el material del armazón (SM) comprende los componentes d) y f)

d) de 75 a 100% en volumen, en base al peso total del material del armazón (SM) de al menos un polímero termoplástico (TP)

55 e) de 0 a 20 % en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) del al menos un precursor de material cerámico (CMP),

f) de 0 a 25% en volumen, preferentemente de 0 a 10% en volumen, más preferentemente de 0 a 5% en volumen,

más preferentemente de 0 a 3% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) del al menos un aditivo (A).

En otra realización de la invención el material del núcleo (CM) comprende los componentes a) y b)

- 5 a) de 30 a 80% en volumen, preferentemente de 40 a 68% en volumen, más preferentemente de 50 a 65% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM), de al menos un precursor de material cerámico (CMP),
 b) de 20 a 70% en volumen, de 20 a 60% en volumen, más preferentemente de 20 a 50% en volumen sobre el volumen total del material del núcleo (CM) del al menos un aglutinante b) que comprende el componente b1) al menos un polímero (P)
 10 c) de 0 a 20% en volumen, preferentemente de 1,5 a 15% en volumen, más preferentemente de 2 a 10% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) del al menos un aditivo (A), y el material del armazón (SM) comprende el componente d)
 d) 100% en volumen, en base al peso total del material del armazón (SM) de al menos un polímero termoplástico (TP)
 15 e) 0% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) del al menos un precursor de material cerámico (CMP),
 f) 0% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) del al menos un aditivo (A), en la que el espesor de la capa de material del armazón (SM) es de 0,05 a 0,5 mm, preferentemente de 0,09 a 0,3 mm, más preferentemente de 0,1 a 0,25 mm.

20 En otra realización de la invención, el material del núcleo (CM) comprende los componentes a) y b)

- a) de 30 a 80% en volumen, preferentemente de 40 a 68% en volumen, más preferentemente de 50 a 65% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM), de al menos un precursor de material cerámico (CMP),
 25 b) de 20 a 70% en volumen, de 20 a 60% en volumen, más preferentemente de 20 a 50% en volumen en base al volumen total del material del núcleo (CM) del al menos un aglutinante b) que comprende el componente b1) al menos un polímero (P),
 c) de 0 a 20% en volumen, preferentemente de 1,5 a 15% en volumen, más preferentemente de 2 a 10% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) del al menos un aditivo (A), y el material del armazón (SM) comprende el componente d)
 30 d) 100% en volumen, en base al peso total del material del armazón (SM) de al menos un polímero termoplástico (TP)
 e) 0% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) del al menos un precursor de material cerámico (CMP),
 f) 0% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) del al menos un aditivo (A).

35 El precursor de material cerámico se selecciona del grupo que consiste en SiO_2 , CaCO_3 , CaSiO_3 , CaO , Al_2O_3 , $x\text{Al}_2\text{O}_3$.y $\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (silicato de aluminio), TiO_2 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, KAlSi_3O_8 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Feldespato), óxido de hierro (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), BaO , y K_2O y mezclas de los mismos.

40 El proceso para la preparación del filamento comprende el revestimiento de un material del núcleo (CM) con una capa de un material del armazón (SM) por medio de coextrusión del material del núcleo (CM) con el material del armazón (SM).

La técnica de coextrusión como tal es conocida por los expertos en la técnica.

En base a los materiales aplicados para el núcleo y el material del armazón, los expertos en la técnica pueden seleccionar las respectivas temperaturas de coextrusión y parámetros de proceso apropiados.

45 Otro tema de la invención es un proceso para producir un objeto tridimensional por medio de un proceso de fabricación con filamento fundido que comprende las etapas:

- i) depositar un material de soporte en una cámara de construcción por medio de una técnica aditiva basada en capas para formar una estructura de soporte,
 ii) depositar un material de modelado en la cámara de construcción mediante el uso de la técnica aditiva basada en capas para formar el objeto tridimensional, en el que el objeto tridimensional (el cuerpo verde tridimensional) comprende al menos una región soportada por la estructura de soporte, en la que el material de soporte comprende el filamento definido anteriormente.

La etapa ii) va seguido por una etapa iii), en el que el objeto tridimensional obtenido en la etapa ii) se descortiza para eliminar el polímero orgánico.

55 La etapa iii) va seguido por una etapa iv), en el que el objeto tridimensional (el cuerpo marrón tridimensional) obtenido en la etapa iii) se sinteriza para formar un objeto tridimensional sinterizado (cuerpo tridimensional sinterizado) y la estructura de soporte se retira del objeto tridimensional sinterizado.

A continuación, el cuerpo verde tridimensional se puede llevar directamente al horno de desaglomerado con el material de soporte aún adherido, o bien el material de soporte se puede retirar manualmente de la estructura de construcción de material compuesto metálico. El procedimiento de desaglomerado se lleva a cabo en un horno calentado en presencia de un ácido gaseoso. Tras el desaglomerado, la estructura de soporte también se puede retirar o introducir en la fase de sinterización junto con la estructura metálica compuesta. Preferentemente, la estructura de soporte se retira después de la sinterización. Tras la sinterización, la pieza metálica sinterizada y la pieza cerámica sinterizada se pueden separar fácilmente debido a la escasa adherencia de las piezas cerámicas y metálicas sinterizadas.

El proceso de fabricación con filamento fundido para la producción de objetos tridimensionales es muy conocido en el estado de la técnica y se explica detalladamente en los documentos citados anteriormente. El proceso de fabricación con filamento fundido también se denomina como un proceso de impresión 3D.

Preferentemente, el material de modelado comprende un filamento descrito en el Documento WO2017009190. El filamento para el material de modelado es también un filamento núcleo/armazón y comprende los mismos componentes que el filamento para el material de soporte descrito anteriormente, excepto que el precursor del material cerámico (CEM) se sustituye por un metal, o aleación metálica (ME). Para todos los componentes del filamento para el material de modelado, que son los mismos que en el caso del filamento para el material de soporte, se aplican las realizaciones y preferencias anteriormente mencionadas para los componentes del filamento para el material de soporte.

Por "un metal" se entiende precisamente un metal, así como mezclas de dos o más metales. Un metal de la presente invención se puede seleccionar de entre cualquier metal de la tabla periódica de los elementos que sea estable en las condiciones de un proceso de fabricación con filamento fundido y que pueda formar objetos tridimensionales. Preferentemente, el metal se selecciona del grupo que consiste en aluminio, itrio, titanio, circonio, vanadio, niobio, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, hierro, polvo de carbonilo de hierro (CIP), cobalto, níquel, cobre, plata, zinc y cadmio; más preferentemente, el metal se selecciona del grupo que consiste en titanio, niobio, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, hierro, polvo de hierro carbonilado (CIP), níquel y cobre. Con especial preferencia, el metal se selecciona del grupo formado por el titanio, el hierro y el polvo de carbonilo de hierro (CIP).

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

Por "aleación metálica" se entiende precisamente una aleación metálica, así como mezclas de dos o más aleaciones metálicas. En el contexto de la presente invención, el término "aleación metálica" designa una solución sólida o una solución sólida parcial, que presenta propiedades metálicas y comprende un metal y otro elemento. Por "un metal" se entiende, como se ha indicado anteriormente, precisamente un metal y también mezclas de dos o más metales. Lo mismo ocurre con "otro elemento".

"Otro elemento" significa precisamente otro elemento y también mezclas de dos o más elementos.

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

Las aleaciones metálicas se pueden preparar de acuerdo con cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, se puede fundir el metal y añadir el otro elemento al metal fundido. Sin embargo, también es posible añadir el metal y el otro elemento directamente al material del núcleo (CM) sin la preparación previa de una aleación metálica. La aleación metálica se formará entonces durante el proceso de preparación del objeto tridimensional.

Preferentemente, el material de modelado comprende un filamento que comprende un material del núcleo (CM) revestido con una capa de material del armazón (SM), en la que el material del núcleo (CM) comprende los componentes a) a c)

- a) de 30 a 80% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) de un polvo de al menos un metal, o aleación de metales (ME),
- b) de 20 a 70% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) de al menos un aglutinante (B) que comprende el componente b1) al menos un polímero (P),
- c) de 0 a 20% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) de al menos un aditivo (A), y el material del armazón (SM) comprende los componentes d) a f)
- d) de 75 a 100% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) de al menos un polímero termoplástico (TP)
- e) de 0 a 20% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) del al menos un metal, o aleación metálica (ME),
- f) de 0 a 25% en volumen, en base al peso total del material del armazón (SM) del al menos un aditivo (A), el espesor de la capa de material del armazón es de 0,05 a 0,5 mm.

Las etapas i) y ii) se pueden dividir en las etapas ia), ib), ic),

- ia) suministrar el filamento (para el material de soporte, o para el material de modelo) en una bobina a una boquilla,
- ib) calentar el filamento a una temperatura (T_M),
- ic) depositar el filamento calentado obtenido en la etapa ib) en una cámara de construcción mediante el uso de

5

una técnica aditiva basada en capas para formar el cuerpo verde tridimensional.

De acuerdo con la etapa ia), el filamento, se suministra en un carrete a una boquilla.

De acuerdo con la etapa ib), el filamento se calienta a una temperatura (T_M). La temperatura (T_M) es superior al punto de fusión del aglutinante (B). Los procedimientos para la determinación del punto de fusión del aglutinante (B) son conocidos por los expertos. Por ejemplo, el punto de fusión del aglutinante (B) se puede estimar por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

10

En una realización preferente de acuerdo con la presente invención, en la etapa de proceso ib) el filamento se calienta a una temperatura (T_M) que es al menos 1 °C, preferentemente al menos 5 °C y particularmente preferentemente al menos 10 °C por encima del punto de fusión del aglutinante (B).

15

En otra realización preferente, el filamento se calienta a una temperatura (T_M) comprendida entre 140 y 240 °C, preferentemente entre 160 y 220 °C.

Otro objeto de la presente invención es, por lo tanto, un proceso para la producción de un cuerpo verde tridimensional, en el que la temperatura (T_M) en la etapa ib) es de 140 a 240 °C.

20

De acuerdo con la etapa ic), el filamento se deposita en una cámara de construcción mediante el uso de la técnica aditiva basada en capas. La temperatura de la cámara de impresión suele estar comprendida en el intervalo de 30 a 100 °C, preferentemente de 40 a 90 °C, y particularmente preferentemente de 50 a 80 °C.

En otras palabras, en las etapas ia) a ic) del proceso inventivo, el filamento generalmente está inicialmente presente en estado sólido y posteriormente fundido e impreso para formar un objeto tridimensional que comprende el filamento. El objeto tridimensional así preparado también se denomina como un "cuerpo verde tridimensional".

25

La etapa ii) del proceso va seguido por una etapa iii) en el que al menos una parte del aglutinante (B) y/o al menos una parte del material del armazón (SM) se retiran del cuerpo verde tridimensional.

Otro tema de la presente invención es, por lo tanto, un proceso para la producción de un cuerpo verde tridimensional, en el que al menos una parte de los componentes sensibles al ácido del aglutinante (B) y/o al menos una parte de los componentes sensibles al ácido del material del armazón (CM) se eliminan del cuerpo verde tridimensional para formar un cuerpo marrón tridimensional.

30

Tras la eliminación al menos parcial del aglutinante (B) y/o al menos una parte del material del armazón (SM), el objeto tridimensional resultante se denomina como un "cuerpo marrón tridimensional". El cuerpo marrón tridimensional comprende el precursor del material cerámico (CMP), la fracción del aglutinante (B) y la fracción del material del armazón (SM) que no se eliminaron durante la etapa iii). Los expertos en la técnica saben que un cuerpo marrón tridimensional compuesto por un precursor de material cerámico (CMP) también se denomina como un cuerpo blanco tridimensional. Sin embargo, a efectos de la presente invención, los términos "cuerpo marrón tridimensional" y "cuerpo blanco tridimensional" se usan como sinónimos y son intercambiables.

35

Para eliminar al menos parte del aglutinante (B) en la etapa de proceso iii) y/o al menos una parte del material del armazón (SM), el cuerpo verde tridimensional obtenido por medio del proceso de fabricación de filamento fundido se trata preferentemente con una atmósfera gaseosa que contiene ácido. Los procesos apropiados se describen, por ejemplo, en los Documentos US 2009 0288739 366 A1 y US 5.145.900. Esta etapa iii) del proceso se lleva a cabo, de acuerdo con la invención, preferentemente a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión del aglutinante (B). La etapa d) del proceso se lleva a cabo preferentemente a una temperatura al menos 1 °C por debajo del punto de fusión del aglutinante (B), preferentemente al menos 5 °C por debajo del punto de fusión del aglutinante (B) y particularmente preferentemente al menos 10 °C por debajo del punto de fusión del aglutinante (B).

40

Otro tema de la presente invención es, por lo tanto, un proceso para la producción de un cuerpo marrón tridimensional, en el que en la etapa iii) al menos una parte del aglutinante (B) y/o al menos una parte del material del armazón (SM) se retira a una temperatura inferior al punto de fusión del aglutinante (B) y/o del material del armazón (SM).

45

En general, la etapa iii) del proceso se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 180 °C y, de manera particularmente preferente, entre 100 y 150 °C. Preferentemente, la etapa d) se lleva a cabo durante un período de 0,1 a 24 horas, y especialmente de 0,5 a 12 horas.

50

El tiempo de tratamiento necesario depende de la temperatura de tratamiento y de la concentración del ácido en la atmósfera de tratamiento, así como del tamaño del objeto tridimensional.

Otro tema de la presente invención es por lo tanto un proceso para la producción de un cuerpo marrón tridimensional,

en el que en la etapa iii) al menos una parte del aglutinante y/o al menos una parte del material del almacén (SM) se eliminan por medio de tratamiento ácido.

Los ácidos adecuados para la etapa iii) del proceso de la presente invención son, por ejemplo, ácidos inorgánicos que son gaseosos a temperatura ambiente o se pueden vaporizar a la temperatura de tratamiento o por debajo de ella. Algunos ejemplos son los haluros de hidrógeno y el ácido nítrico. Los halogenuros de hidrógeno son el fluoruro de hidrógeno, el cloruro de hidrógeno, el bromuro de hidrógeno y el yoduro de hidrógeno. Los ácidos orgánicos adecuados son los que tienen un punto de ebullición a presión atmosférica inferior a 130 °C, por ejemplo, el ácido fórmico, el ácido acético o el ácido trifluoroacético y mezclas de los mismos. Los ácidos con puntos de ebullición superiores a 130 °C, por ejemplo el ácido metanosulfónico, también se pueden usar en la etapa d) del proceso cuando se dosifican como mezcla con un ácido de ebullición más baja y/o agua. Los ácidos preferentes para la etapa d) del proceso son el ácido nítrico, una solución al 10% en peso de ácido oxálico en agua o una mezcla al 50% en volumen de ácido metanosulfónico en agua.

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

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

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

El gas portador en general es cualquier gas que sea inerte bajo las condiciones de reacción de la etapa d). Un gas portador preferente de acuerdo con la presente invención es el nitrógeno.

Es sabido por los expertos en la técnica que no todos los componentes que pueden estar comprendidos por el aglutinante (B) y/o el material del almacén (SM) en diferentes realizaciones de la invención son extraíbles en la etapa iii) debido a sus propiedades químicas y físicas.

Por lo tanto, la parte de aglutinante (B) y/o material del almacén (SM) que se puede eliminar en la etapa iii) en diferentes realizaciones de la invención puede variar dependiendo de los compuestos específicos usados.

Preferentemente, la etapa iii) se continúa hasta que el aglutinante (B) y/o el material del almacén (SM) se hayan eliminado hasta una extensión de al menos el 40% en peso, más preferentemente al menos el 60% en peso, más preferentemente al menos el 80% en peso, particularmente preferentemente al menos el 90% en peso y más particularmente preferentemente al menos el 95% en peso en base al peso total del aglutinante (B) y/o el material del almacén (SM). Esto se puede comprobar, por ejemplo, con la altura de la disminución de peso.

Es sabido por los expertos en la técnica que a las temperaturas de la etapa iii), el precursor de material cerámico (CMP) (y el polvo del metal, o aleación metálica) comprendido en el cuerpo verde tridimensional puede sufrir reacciones químicas y/o físicas. En particular, las partículas del precursor de material cerámico (CMP) se pueden fusionar y el precursor de material cerámico (CMP) puede sufrir transiciones de fase en estado sólido.

Lo mismo ocurre con el aglutinante (B) y el material del almacén (SM). Durante la etapa iii) la composición del aglutinante (B) puede cambiar.

Por consiguiente, en una realización de la presente invención, el precursor de material cerámico (CMP) (y el polvo del metal, o aleación metálica (ME)), el aglutinante (B) y/o el material del almacén (SM) comprendidos en el cuerpo marrón tridimensional obtenido en la etapa de proceso iii) difieren del precursor de material cerámico (CMP) y/o del aglutinante (B) comprendidos en el cuerpo marrón tridimensional obtenido en la etapa de proceso c).

La etapa iii) del proceso puede ir seguido por una etapa iv) en el que se sinteriza el cuerpo marrón tridimensional. La etapa iv) del proceso también se denomina sinterización. Los términos "etapa iv) del proceso" y "sinterización" a efectos de la presente invención son sinónimos y se usan indistintamente en toda la invención.

Otro tema de la presente invención es, por lo tanto, un proceso para la producción de un cuerpo verde tridimensional, en el que la etapa iii) va seguido por una etapa iv), en el que el cuerpo marrón tridimensional se sinteriza para formar un cuerpo sinterizado tridimensional.

Tras la sinterización, el objeto tridimensional es un cuerpo tridimensional sinterizado. El cuerpo sinterizado tridimensional comprende el material cerámico (CEM) y está esencialmente libre del aglutinante (B) y del material del almacén (SM).

“Esencialmente libre del aglutinante (B) y del material del almacén (SM)” de acuerdo con la presente invención significa que el cuerpo sinterizado tridimensional comprende menos del 5% en volumen, preferentemente menos del 2% en volumen, particularmente preferentemente menos del 0,5% en volumen y más preferentemente menos del 0,01% en volumen del aglutinante (B) y del material del almacén (SM).

- 5 Es sabido por los expertos que durante el proceso de sinterización el precursor del material cerámico (CMP) se sinteriza para dar lugar a un material cerámico sinterizado. Además, durante el proceso de sinterización, el precursor del material cerámico (CMP) puede sufrir reacciones químicas y/o físicas.

10 En una realización de la presente invención, después de la etapa de proceso iii) y antes de la etapa de proceso iv), el cuerpo marrón tridimensional obtenido en la etapa de proceso iii) se calienta preferentemente de 0,1 a 12 hs, particularmente preferentemente de 0,3 a 6 hs, a una temperatura preferentemente de 250 a 700 °C, particularmente preferentemente de 250 a 600 °C para eliminar completamente el aglutinante residual (B) y el material del almacén residual (SM).

15 La temperatura, así como la duración y la atmósfera durante la etapa iv) del proceso dependen del precursor de material cerámico (CMP) incluido en el filamento de mezcla como el componente a). El programa de temperatura del proceso de sinterización, la duración y la atmósfera se adaptan en general a las necesidades del precursor de material cerámico (CMP) comprendido en el filamento como el componente a). Los expertos conocen las condiciones adecuadas para la etapa e) del proceso.

20 En general, la etapa iv) del proceso se lleva a cabo bajo la atmósfera de un gas que es inerte con respecto al precursor del material cerámico (CMP) (y el polvo del metal, o aleación metálica (ME)) y el aglutinante (B). Los gases inertes típicos son, por ejemplo, el nitrógeno y/o el argón.

Dependiendo del precursor del material cerámico (CMP) (y del polvo del metal, o aleación metálica (ME)) comprendido en el filamento, también es posible llevar a cabo la etapa iv) del proceso en aire, al vacío o en atmósfera de hidrógeno.

La temperatura en la etapa iv) del proceso está en general en el intervalo de 750 a 1600 °C, preferentemente de 800 a 1500 °C y particularmente preferentemente de 850 a 1450 °C.

- 25 La etapa iv) incluye la retirada de la estructura de soporte del objeto sinterizado tridimensional. Debido a la escasa adherencia con los metales, la estructura de soporte se puede separar mecánicamente.

Otros temas de la invención son también el cuerpo verde tridimensional, el cuerpo marrón tridimensional y el cuerpo sinterizado tridimensional preparados por los procesos especificados anteriormente.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención.

- 30 El filamento en el/los ejemplo/s se preparó por coextrusión del material del núcleo y el material del almacén por medio de la aplicación de los siguientes materiales, equipos y parámetros de procesamiento.

Materiales:

Material del núcleo para el Ejemplo 1:

35 “Núcleo-58” : 58% en volumen de polvo de óxido de aluminio (D50 = 1 a 3 micrómetros), 6% en volumen de poli(1,3-dioxipano) y 31% en volumen de poliacetal (POM), 5% en volumen de agentes dispersantes

Material del núcleo para el Ejemplo 2:

“Núcleo-35” : 35% en volumen polvo de carbonato (Omyacarb 1T, D50=2,1 micrómetros), 65% en volumen poliacetal (POM) Material del almacén:

40 POM (Poliacetal; nombre comercial: Ultraform)

Equipamiento:

Equipos de extrusión: 2 extrusoras Teach-Line E20T con tornillo de poliolefina 8/6/11 con compresión 3,08
Matriz: matriz de película soplada modificada Ø 3,6mm

Equipamiento adicional: Baño de agua

Transportador BAW130T

Medición del diámetro de Zumbach

Parámetros de procesamiento:

45 Todos los polímeros se secaron antes del procesado a 80 °C mediante el uso de un secador de aire y una velocidad de transporte de 7 m/min

Ejemplo 1

Material del núcleo:

Extrusora con “Núcleo-58”

- Zona 1 190 °C, Zona 2 200 °C, Adaptador de Piel 200 °C, Matriz 200 °C
- Velocidad del husillo 50 RPM
- Presión 14 bar

Capa exterior de material del armazón:

- 5 Coextrusión con POM Ultraform H2320
- Zona 1 175 °C, Zona 2 185 °C, Adaptador de Piel 190 °C
 - Velocidad del husillo 25 RPM
 - Presión 22 bar

Propiedades del filamento:

- 10 Diámetro 2,75 mm, Ovalidad 0,03 mm
- Diámetro del núcleo: 2,45 mm
- Espesor de la capa exterior: 0,15 mm

Ejemplo 2

Material del núcleo:

- 15 Extrusora con "Núcleo-35"
- Zona 1 170 °C, Zona 2 180 °C, Adaptador de Piel 190 °C, Matriz 190 °C
 - Velocidad del husillo 40 RPM

Capa exterior de material del armazón:

Coextrusión con POM Ultraform H2320

- 20
- Zona 1 175 °C, Zona 2 185 °C, Adaptador de Piel 190 °C
 - Velocidad del husillo 25 RPM

Propiedades del filamento:

- Diámetro 2,89 mm, Ovalidad 0,1 mm
- Diámetro del núcleo: 2,53 mm
- 25 Espesor del material del armazón: 0,36mm

Ejemplo 3

Aplicación del filamento compuesto núcleo/armazón en la impresión FFF:

- 30 Impresora- Alemana Reprap X400 Doble extrusión (FFF Desktop estándar, compatible con software de código abierto)
- Software: Software de código abierto (por ejemplo, Cura, Simplify3d, Slic3r)
- Hardware: cabezales de impresión de doble extrusor de accionamiento directo con hotend modular (límite de temperatura 270 °C), lecho calefactado

- 35 Procedimiento de impresión: se carga un fichero CAD en el software de corte y se establece la configuración de impresión en función de los requisitos de velocidad y calidad deseados. Velocidad de impresión típica = 30 mm/s, espesor de boquilla estándar = 0,4 a 0,5 mm, capa de impresión estándar = 0,2 mm). A continuación, el modelo se configura para coimprimir las estructuras de soporte de las áreas correspondientes (con techos o voladizos).

- 40 El primer extrusor se carga con el filamento compuesto de metal (material de construcción) y el segundo extrusor se carga con el filamento compuesto de cerámica del Ejemplo 1, o 2 (material de soporte). La impresión se lleva a cabo capa por capa, y dentro de cada capa los cabezales de impresión se alternan para imprimir las estructuras adecuadas para la construcción o los soportes.

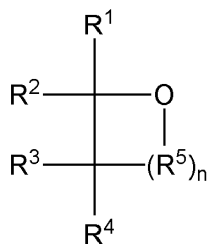
- 45 Para los sistemas de filamentos compuestos metálicos ligados con POM, la temperatura típica del hotend es de 210 °C a 220 °C. La temperatura no debe superar los 230 °C para evitar la degradación del material de unión. Para los sistemas de filamentos compuestos cerámicos ligados con POM, la temperatura típica del hotend es de 190 °C a 205 °C. La temperatura no debe superar los 230 °C para evitar la degradación del material aglutinante.

- 45 Procedimiento de desaglomerado y sinterización:

- 5 A continuación, la pieza se puede llevar directamente al horno de desaglomerado con el material de soporte aún adherido, o bien el material de soporte se puede retirar manualmente de la estructura de construcción de composite metálico. El procedimiento de desaglomerado, como se ha descrito anteriormente, se lleva a cabo en un horno calentado en presencia de un ácido gaseoso. Tras el desaglomerado, la estructura de soporte también se puede retirar o introducir en la fase de sinterización junto con la estructura metálica compuesta. Tras la sinterización, la pieza metálica sinterizada y la cerámica sinterizada se pueden separar fácilmente debido a la escasa adherencia de las piezas cerámicas y metálicas sinterizadas.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un filamento que comprende un material del núcleo (CM) revestido con una capa de material del armazón (SM) como un material de soporte en un proceso de fabricación de filamento fundido, en el que el material del núcleo (CM) comprende los componentes a) a c)
 - 5 a) de 30 a 80% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) de al menos precursor de material cerámico (CMP),
 - b) de 20 a 70% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) de al menos un aglutinante (B) que comprenda el componente b1)
 - 10 b1) al menos un polímero (P)
 - c) de 0 a 20% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) de al menos un aditivo (A), y el material del armazón (SM) comprende los componentes d) a f)
 - d) de 75 a 100% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) de al menos un polímero termoplástico (TP),
 - 15 e) de 0 a 20% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) del al menos un precursor de material cerámico (CMP),
 - f) de 0 a 25% en volumen, en base al peso total del material del armazón (SM) del al menos un aditivo (A), el espesor de la capa de material del armazón es de 0,05 a 0,5 mm.
2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el aglutinante (B)
 - 20 i) comprende de 50 a 96% en peso del al menos un polímero (P), en base al peso total del ligante, y/o
 - ii) el al menos un polímero (P) es un polioximetileno (POM).
3. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el aglutinante (B) del material del núcleo (CM) además comprende los componentes b2) y/o b3)
 - b2) al menos una poliolefina (PO),
 - b3) al menos otro polímero (FP), en caso de que el componente b) sea un polioximetileno (POM).
- 25 4. El uso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el aglutinante (B) comprende de 2 a 35% en peso del componente b2), en base al peso total del aglutinante (B), y/o de 2 a 40% en peso del componente b3), en base al peso total del aglutinante (B).
5. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que
 - 30 i) el diámetro del filamento es de 1,5 a 3,5 mm, y/o
 - ii) el diámetro del material del núcleo es de 1,5 a 3,0 mm, y/o
 - iii) el espesor de la capa de material del armazón (SM) es de 0,04 a 0,5 mm, y/o
 - iv) el tamaño de las partículas del precursor de material cerámico es de 0,1 a 80 µm, y/o
 - v) el precursor de material cerámico se selecciona del grupo formado por SiO₂, CaCO₃, CaSiO₃, CaO, Al₂O₃, xAl₂O₃.y SiO₂.zH₂O, TiO₂, NaAlSi₃O₈, KAlSi₃O₈, CaAl₂Si₂O₈, CaAl₂Si₂O₈, óxido de hierro (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄), BaO, y K₂O y mezclas de los mismos, y/o
 - 35 vi) el al menos un polímero termoplástico (TP) del material del armazón (SM) se selecciona del grupo del polioximetileno (POM), las poliolefinas (PE) tales como el polipropileno o el polietileno, los poliuretanos (PU), las poliamidas (PA), los poliéteres (PETH), los policarbonatos (PC), y/o los poliésteres (PES) tal como el ácido poliláctico y combinaciones de los mismos.
- 40 6. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero (P) del componente (b1) es un copolímero de polioximetileno (POM) que se prepara por medio de la polimerización de
 - de al menos 50% en moles de una fuente de formaldehído (b1a),
 - de 0,01 a 20% en moles de al menos un primer comonómero (b1b) de la fórmula general (II)



(II),

45 en la que

R¹ a R⁴ se seleccionan cada uno independientemente del otro del grupo formado por H, alquilo C₁-C₄ y

alquilo C₁-C₄ sustituido por halógeno;

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

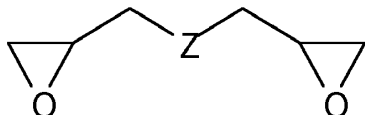
5 R^{5a} y R^{5b} se seleccionan cada uno independientemente del otro del grupo formado por H y alquilo C₁-C₄ no sustituido o al menos monosustituido,

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

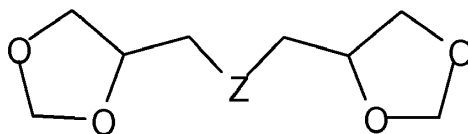
n es 0, 1, 2 o 3; y

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

10



(III),



(IV),

en el que

Z se selecciona del grupo formado por un enlace químico, un grupo (-O-) y un grupo (-O-R⁶-O-), en el que R⁶ se selecciona del grupo que consiste en alquileno C₁-C₈ y cicloalquileno C₃-C₈ no sustituidos.

15 7. El uso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el polímero adicional (FP) es al menos un polímero adicional (FP) seleccionado del grupo que consiste en un poliéter, un poliuretano, un poliepóxido, una poliamida, un polímero aromático vinílico, un poli(éster vinílico), un poli(éter vinílico), un poli(alquil(me)acrilato) y copolímeros de los mismos.

20 8. Un proceso para producir un objeto tridimensional por medio de un proceso de fabricación con filamento fundido que comprende las etapas:

i) depositar un material de soporte en una cámara de construcción por medio de una técnica aditiva basada en capas para formar una estructura de soporte,

25 ii) depositar un material de modelado en la cámara de construcción por medio de la técnica aditiva basada en capas para formar el objeto tridimensional (el cuerpo verde tridimensional), en el que el objeto tridimensional comprende al menos una región soportada por la estructura de soporte, en el que el material de soporte comprende el filamento definido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el material de modelado comprende un filamento que comprende un material del núcleo (CM) revestido con una capa de material del armazón (SM), en el que el material del núcleo (CM) comprende los componentes a) a c)

30 a) de 30 a 80% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) de un polvo de al menos un metal, o aleación de metales (ME),

b) de 20 a 70% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) de al menos un aglutinante (B) que comprenda el componente b1), b1) al menos un polímero (P),

35 c) de 0 a 20% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) de al menos un aditivo (A), y el material del armazón (SM) comprende los componentes d) a f),

d) de 75 a 100% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) de al menos un polímero termoplástico (TP),

40 e) de 0 a 20% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) del al menos un metal, o aleación de metales,

f) de 0 a 25% en volumen, en base al peso total del material del armazón (SM) del al menos un aditivo (A), el espesor de la capa de material del armazón es de 0,05 a 0,5 mm.

10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, o 9, en el que la etapa ii) va seguida por una etapa iii), en el que el objeto tridimensional obtenido en la etapa ii) se descortiza para eliminar el polímero orgánico.

45 11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que la etapa iii) va seguida por una etapa iv), en el que el objeto tridimensional (el cuerpo tridimensional marrón) obtenido en la etapa iii) se sinteriza para formar un objeto tridimensional sinterizado (cuerpo tridimensional sinterizado) y la estructura de soporte se

retira del objeto tridimensional sinterizado.

12. Un cuerpo verde tridimensional, preparado por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 o 9.
13. Un cuerpo marrón tridimensional, preparado por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10.
14. Un cuerpo sinterizado tridimensional, preparado por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11.
- 5 15. Un filamento que comprende un material del núcleo (CM) revestido con una capa de material del armazón (SM), en el que el material del núcleo (CM) comprende los componentes a) a c)
 - a) de 30 a 80% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) de precursor de material cerámico (CMP) que se selecciona del grupo que consiste en SiO_2 y CaCO_3 y mezclas de los mismos (IP),
 - 10 b) de 20 a 70% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) de al menos un aglutinante (B) que comprenda el componente b1), b1) al menos un polímero (P),
 - c) de 0 a 20% en volumen, en base al volumen total del material del núcleo (CM) de al menos un aditivo (A), y el material del armazón (SM) comprende los componentes d) a f),
 - d) de 75 a 100% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) de al menos un polímero termoplástico (TP),
 - 15 e) de 0 a 20% en volumen, en base al volumen total del material del armazón (SM) del al menos un precursor de material cerámico (CMP), y
 - f) de 0 a 25% en volumen, en base al peso total del material del armazón (SM) del al menos un aditivo (A), el espesor de la capa de material del armazón es de 0,05 a 0,5 mm.