

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
24. August 2017 (24.08.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/140764 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
B29C 67/00 (2017.01) *C08L 77/06* (2006.01)
C08L 77/02 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2017/053481
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
16. Februar 2017 (16.02.2017)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
16156543.7 19. Februar 2016 (19.02.2016) EP
- (71) **Anmelder:** **BASF SE** [DE/DE]; Carl-Bosch-Straße 38,
67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder:** **GABRIEL, Claus**; Berliner Str. 20, 64347
Griesheim (DE). **LOHWASSER, Ruth**; Hornstr. 10,
67061 Ludwigshafen (DE). **KLOKE, Philipp**;
Thaddäusweg 6, 78713 Schramberg (DE). **GRAMLICH,
Simon**; Carl-Diem Weg 4, 69493 Hirschberg (DE).
OSTERMANN, Rainer; Bürgermeister-Grünzweig-Str. 9,
67059 Ludwigshafen (DE).
- (74) **Anwalt:** **BAIER, Martin**; Ellwanger & Baier
Patentanwälte, Partnerschaftsgesellschaft, Friedrichsplatz
9, 68165 Mannheim (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2017/140764 A1

(54) **Title:** KAOLIN FOR THE MECHANICAL REINFORCEMENT OF POLYMERIC LASER SINTER POWDER

(54) **Bezeichnung :** KAOLIN ZUR MECHANISCHEN VERSTÄRKUNG VON POLYMEREM LASERSINTER-PULVER

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for producing a molded body by the selective laser sintering of a sinter powder (SP). The sinter powder (SP) contains at least one polyamide (P) and 5 to 50 wt%, preferably 10 to 50 wt%, of at least one aluminum silicate. The at least one aluminum silicate has a D50 value in the range of 2.5 to 4.5 µm. The present invention also relates to molded bodies obtainable by means of the method according to the invention.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers durch selektives Lasersintern eines Sinterpulvers (SP). Das Sinterpulver (SP) enthält mindestens ein Polyamid (P) und im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines Aluminiumsilicats. Das mindestens eine Aluminiumsilicat weist einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 µm auf. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Formkörper erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Kaolin zur mechanischen Verstärkung von polymerem Lasersinter-Pulver

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers durch selektives Lasersintern eines Sinterpulvers (SP). Das Sinterpulver (SP) enthält mindestens ein Polyamid (P) und im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines Aluminiumsilicats. Das mindestens eine Aluminiumsilicat weist einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 μm auf.
- 10 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Formkörper erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die schnelle Bereitstellung von Prototypen ist eine in der jüngsten Zeit häufig gestellte Aufgabe. Ein Verfahren, das für dieses sogenannte "rapid prototyping" besonders

15 geeignet ist, ist das selektive Lasersintern. Dabei wird ein Kunststoffpulver in einer Kammer selektiv mit einem Laserstrahl belichtet. Das Pulver schmilzt auf, die geschmolzenen Partikel laufen ineinander und erstarren wieder. Wiederholtes Aufbringen von Kunststoffpulver und anschließendes Belichten mit einem Laser ermöglicht die Modellierung von dreidimensionalen Formkörpern.

20

Das Verfahren des Lasersinterns zur Herstellung von Formkörpern aus pulverförmigen Polymeren wird ausführlich in den Patentschriften US 6,136,948 und WO 96/06881 beschrieben.

- 25 Von besonderem Interesse sind Verfahren zur Herstellung von verstärkten Formkörpern. Hierzu sind im Stand der Technik verschiedene Verfahren beschrieben.

Die US 2013/0052453 beschreibt eine thermoplastische pulverförmige Zusammensetzung zur Herstellung von Formkörpern in einem selektiven

30 Lasersinterverfahren. Diese thermoplastische pulverförmige Zusammensetzung enthält einen Füllstoff und ein Block-Copolymer. Das Block-Copolymer enthält einen flexiblen Block und einen starren Block. Als Füllstoff sind verschiedene Materialien offenbart. Bevorzugt sind Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat als Füllstoffe. Der D50-Wert des Füllstoffes liegt bei $< 20 \mu\text{m}$.

35

Die US 2013/0012643 beschreibt ebenfalls eine pulverförmige Zusammensetzung, die ein Polymer und einen Füllstoff enthält. Der Füllstoff ist von dem Polymer umhüllt. Als Füllstoff sind Glaspartikel mit einem D50-Wert im Bereich von 3 bis 100 μm beschrieben. Bevorzugt weist der Füllstoff einen D50-Wert von 20 bis 60 μm auf. Die

40 pulverförmige Zusammensetzung kann ebenfalls in einem selektiven Lasersinterprozess zur Herstellung von Formkörpern eingesetzt werden.

Die EP 2 543 701 beschreibt ebenfalls eine pulverförmige Zusammensetzung, die in einem selektiven Lasersinterprozess zur Herstellung von Formkörpern eingesetzt werden kann. Die pulverförmige Zusammensetzung enthält Polymere und beschichtete Füllstoffe. Als Füllstoffe sind verschiedene Materialien beschrieben, insbesondere
5 Keramiken und Metalle.

In J. H. Koo et al.: „Polyamide nanocomposites for selective laser sintering“ in: „Polyamide nanocomposites for selective laser sintering“, 31. Januar 2006 (2006-01-31), XP055291856, DOI: 10.2514/6.2015-1353 werden Polyamidzusammensetzungen
10 offenbart, die Polyamid 11 bzw. Polyamid 12 und Nanopartikel enthalten. Als Nanopartikel werden Montmorillonit, Kieselgel und Kohlenstoff-Nano-Fasern getestet. Die Nanopartikel werden mit einem Extruder in das Polyamid eingemischt. Das in das Polyamid 11 bzw. Polyamid 12 eincompoundierte Montmorillonit weist eine
15 Partikelgröße im Nanometerbereich auf. J. H. Koo et al.: „Polyamide nanocomposites for selective laser sintering“ in: „Polyamide nanocomposites for selective laser sintering“, 31. Januar 2006 (2006-01-31), XP055291856, DOI: 10.2514/6.2015-1353 offenbart auch Versuche zum selektiven Lasersintern. Hierzu werden Polyamidzusammensetzungen, die Polyamid 11 und Montmorillonit enthalten, und
20 Polyamidzusammensetzungen, die Polyamid 11 und Kohlenstoff-Nano-Fasern enthalten, cryogen vermahlen, um ein Sinterpulver zu erhalten. Nachfolgend werden diese Polyamidzusammensetzungen in einem Verfahren zum selektiven Lasersintern getestet. Hierbei zeigt sich, dass lediglich die Kohlenstoff-Nano-Faser-haltigen Polyamidzusammensetzungen in einem Verfahren zum selektiven Lasersintern zu
25 Formkörpern verarbeitet werden können. Mit den Montmorillonit-haltigen Polyamidzusammensetzungen war eine Herstellung von Formkörpern durch selektives Lasersintern nicht möglich, da die erhaltenen Sinterpulver nicht prozessierbar waren.

Ansari D. M. et al.: „Correlation of mechanical properties of clay filled polyamide mouldings with chromatographically measured surface energies“, Polymer, Elsevier
30 Science Publishers B.V., GB, Bd. 45, Nr. 11, 1. Mai 2004 (2004-05-01), Seiten 3663-3670, XP004506671, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/J.Polymer.2004.03.045 offenbart mit Aluminiumsilikat gefüllte Polyamid-6-Zusammensetzungen für die Inverse Gaschromatographie. Darüber hinaus wird der Einfluss von Aluminiumsilikaten auf die
35 mechanischen Eigenschaften der Polyamid-6-Zusammensetzungen untersucht. Hierbei zeigt sich, dass der Einsatz von Aluminiumsilikaten, wie Kaolin, zu einer Verschlechterung der Schlagzähigkeit und der Kerbschlagzähigkeit führt.

Nachteilig bei den im Stand der Technik beschriebenen pulverförmigen
40 Zusammensetzungen zur Herstellung von Formkörpern durch selektives Lasersintern ist, dass die mechanische Verstärkung der erhaltenen Formkörper häufig relativ gering ist, gleichzeitig der erhaltene Formkörper allerdings versprödet. Zudem weisen die im

3

Stand der Technik beschriebenen Füllstoffe häufig eine zu große Härte auf, was eine Vermahlung der pulverförmigen Zusammensetzung nur schlecht oder nahezu unmöglich macht. Außerdem wirken die im Stand der Technik eingesetzten Füllstoffe häufig nukleierend, was zu einer Verkleinerung des Sinterfensters der pulverförmigen Zusammensetzung führt. Eine Verkleinerung des Sinterfensters ist nachteilig, da sich dadurch die Formkörper während ihrer Herstellung häufig verziehen. Durch diesen Verzug ist eine Verwendung oder Weiterverarbeitung der Formkörper nahezu ausgeschlossen. Der Verzug kann bereits während der Herstellung der Formkörper so stark sein, dass ein weiterer Schichtauftrag nicht möglich ist und der Herstellungsprozess abgebrochen werden muss.

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand somit darin, ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch selektives Lasersintern bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile der im Stand der Technik beschriebenen Verfahren nicht oder nur in geringerem Maße aufweist. Das Verfahren soll einfach und kostengünstig durchführbar sein und die erhältlichen Formkörper sollen eine mechanische Verstärkung aufweisen und gleichzeitig möglichst wenig verspröden. Darüber hinaus sollen die erhaltenen Formkörper verbesserte mechanische Eigenschaften, insbesondere eine verbesserte Schlagzähigkeit und Kerbschlagzähigkeit, aufweisen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers durch selektives Lasersintern eines Sinterpulvers (SP), dadurch gekennzeichnet, dass das Sinterpulver (SP) mindestens ein Polyamid (P) und im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines Aluminiumsilicats enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP), wobei das mindestens eine Aluminiumsilicat einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 μm aufweist.

Es wurde überraschend festgestellt, dass Formkörper, die durch selektives Lasersintern eines Sinterpulvers (SP) hergestellt werden, das mindestens ein Polyamid (P) und im Bereich von 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines Aluminiumsilicats enthält, besonders gut verstärkt werden ohne gleichzeitig zu verspröden. Die Verstärkung wird insbesondere deutlich durch ein vergrößertes Zugmodul und eine größere Bruchspannung der erfindungsgemäß hergestellten Formkörper verglichen mit Formkörpern, die aus dem mindestens einen Polyamid (P) ohne 10 bis 50 Gew.-% des mindestens einen Aluminiumsilicats hergestellt werden. Die geringere Versprödung der erfindungsgemäß hergestellten Formkörper verglichen mit Formkörpern, die aus dem mindestens einen Polyamid (P) ohne 10 bis 50 Gew.-% des mindestens einen Aluminiumsilicats hergestellt werden, zeigt sich insbesondere in der größeren Bruchdehnung und in der größeren Schlagzähigkeit sowie Kerbschlagzähigkeit der erfindungsgemäß hergestellten Formkörper verglichen mit

4

Formkörpern, die aus dem mindestens einen Polyamid (P) ohne 10 bis 50 Gew.-% des mindestens einen Aluminiumsilicats hergestellt werden.

5 Zudem weisen die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper eine höhere Wärmeformbeständigkeit auf.

Vorteilhaft ist außerdem, dass das Sinterpulver (SP) gut compoundierbar und vermahlbar ist. Zudem bleibt das Sinterfenster (W) des Sinterpulvers (SP) im Allgemeinen erhalten und wird nicht, wie es bei pulverförmigen Zusammensetzungen, 10 wie sie im Stand der Technik beschrieben sind, häufig der Fall ist, verkleinert.

Die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper weisen zudem einen geringeren Verzug auf als Formkörper, die nur aus dem mindestens einen Polyamid (P) ohne 10 bis 50 Gew.-% des mindestens einen Aluminiumsilicats hergestellt werden.

15 Bei der Herstellung von Formkörpern kann nicht aufgeschmolzenes Sinterpulver (SP) außerdem wiederverwendet werden. Das erfindungsgemäße Sinterpulver (SP) besitzt auch nach mehreren Lasersinterzyklen ähnlich vorteilhafte Sinterereigenschaften wie beim ersten Sinterzyklus.

20 Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert.

Selektives Lasersintern

25 Das Verfahren des selektiven Lasersinterns ist dem Fachmann an sich beispielsweise aus der US 6,136,948 und der WO 96/06881 bekannt.

Beim Lasersintern wird eine erste Schicht eines sinterbaren Pulvers in einem Pulverbett angeordnet und mit einem Laserstrahl lokal und kurzzeitig belichtet. Dabei 30 wird nur der Teil des sinterbaren Pulvers, der vom Laserstrahl belichtet worden ist, selektiv aufgeschmolzen (selektives Lasersintern). Das aufgeschmolzene sinterbare Pulver fließt ineinander und bildet so eine homogene Schmelze in dem belichteten Bereich. Im Anschluss kühlt der Bereich wieder ab und das sinterbare Pulver erstarrt wieder. Dann wird das Pulverbett um die Schichtdicke der ersten Schicht abgesenkt, 35 eine zweite Schicht des sinterbaren Pulvers aufgebracht, mit dem Laser selektiv belichtet und aufgeschmolzen. Dadurch verbindet sich zum einen die obere zweite Schicht des sinterbaren Pulvers mit der unteren ersten Schicht, außerdem verbinden sich die Partikel des sinterbaren Pulvers innerhalb der zweiten Schicht durch das Aufschmelzen miteinander. Indem das Absenken des Pulverbetts, das Aufbringen des 40 sinterbaren Pulvers und das Aufschmelzen des sinterbaren Pulvers wiederholt werden, können dreidimensionale Formkörper hergestellt werden. Durch die selektive Belichtung bestimmter Stellen mit dem Laserstrahl ist es möglich, Formkörper

5

herzustellen, die beispielsweise auch Hohlräume aufweisen. Ein zusätzliches Stützmaterial ist nicht notwendig, da das nicht geschmolzene sinterbare Pulver selbst als Stützmaterial fungiert.

- 5 Als sinterbares Pulver beim selektiven Lasersintern eignen sich alle dem Fachmann bekannten Pulver, die durch Belichtung mit einem Laser aufgeschmolzen werden können. Erfindungsgemäß wird als sinterbares Pulver beim selektiven Lasersintern das Sinterpulver (SP) eingesetzt.
- 10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können daher die Begriffe „sinterbares Pulver“ und „Sinterpulver (SP)“ synonym gebraucht werden, sie besitzen dann die gleiche Bedeutung.

- Geeignete Laser für das selektive Lasersintern sind dem Fachmann bekannt und
15 beispielsweise Faserlaser, Nd:YAG-Laser (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser) und Kohlendioxidlaser.

- Von besonderer Bedeutung bei dem selektiven Lasersinterverfahren ist der Schmelzbereich des sinterbaren Pulvers, das so genannte „Sinterfenster (W)“. Ist das
20 sinterbare Pulver das erfindungsgemäße Sinterpulver (SP), so wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung das Sinterfenster (W) als „Sinterfenster (W_{SP})“ des Sinterpulvers (SP) bezeichnet. Ist das sinterbare Pulver das im Sinterpulver (SP) enthaltene mindestens eine Polyamid (P), so wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung das Sinterfenster (W) als „Sinterfenster (W_P)“ des mindestens einen
25 Polyamids (P) bezeichnet.

- Das Sinterfenster (W) eines sinterbaren Pulvers kann beispielsweise durch dynamische Differenzkalorimetrie (DDK; differential scanning calorimetry, DSC)
30 bestimmt werden.

- Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie werden die Temperatur einer Probe, im vorliegenden Fall also eine Probe des sinterbaren Pulvers, und die Temperatur einer Referenz linear mit der Zeit geändert. Dazu werden der Probe und der Referenz Wärme zugeführt bzw. aus diesen abgeführt. Es wird die Wärmemenge Q bestimmt,
35 die notwendig ist, um die Probe auf der gleichen Temperatur wie die Referenz zu halten. Als Referenzwert dient die der Referenz zugeführte bzw. abgeführte Wärmemenge Q_R .

- Geht die Probe eine endotherme Phasenumwandlung ein, muss eine zusätzliche
40 Wärmemenge Q zugeführt werden, um die Probe auf der gleichen Temperatur wie die Referenz zu halten. Findet eine exotherme Phasenumwandlung statt, so muss eine Wärmemenge Q abgeführt werden, um die Probe auf der gleichen Temperatur wie die

6

Referenz zu halten. Die Messung liefert ein DSC-Diagramm, in dem die Wärmemenge Q , die der Probe zugeführt bzw. aus dieser abgeführt wird, in Abhängigkeit von der Temperatur T aufgetragen wird.

- 5 Üblicherweise wird bei der Messung zunächst ein Heizlauf (H) durchgeführt, das heißt, die Probe und die Referenz werden linear erwärmt. Während des Schmelzens der Probe (Phasenumwandlung fest/flüssig), muss eine zusätzliche Wärmemenge Q zugeführt werden, um die Probe auf der gleichen Temperatur wie die Referenz zu halten. Im DSC-Diagramm wird dann ein Peak beobachtet, der sogenannte
10 Aufschmelzpeak.

- Im Anschluss an den Heizlauf (H) wird üblicherweise ein Kühllauf (K) gemessen. Dabei werden die Probe und die Referenz linear abgekühlt, es wird also Wärme aus der Probe und der Referenz abgeführt. Während der Kristallisation bzw. Erstarrung der
15 Probe (Phasenumwandlung flüssig/fest), muss eine größere Wärmemenge Q abgeführt werden, um die Probe auf der gleichen Temperatur wie die Referenz zu halten, da bei der Kristallisation bzw. dem Erstarren Wärme frei wird. In dem DSC-Diagramm des Kühllaufs (K) wird dann ein Peak, der sogenannte Kristallisationspeak, in entgegengesetzter Richtung zu dem Aufschmelzpeak
20 beobachtet.

- Ein solches DSC-Diagramm mit einem Heizlauf (H) und einem Kühllauf (K) ist exemplarisch in Figur 1 dargestellt. Anhand des DSC-Diagramms können die Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) und die Onset-Temperatur der
25 Kristallisation (T_C^{onset}) bestimmt werden.

- Zur Bestimmung der Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) wird eine Tangente an die Basislinie des Heizlaufs (H), die bei den Temperaturen unterhalb des Aufschmelzpeaks verläuft, angelegt. Eine zweite Tangente wird an den ersten
30 Wendepunkt des Aufschmelzpeaks angelegt, der bei Temperaturen unterhalb der Temperatur am Maximum des Aufschmelzpeaks liegt. Die beiden Tangenten werden so weit extrapoliert, dass sie sich schneiden. Die senkrechte Extrapolation des Schnittpunkts auf die Temperaturachse gibt die Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) an.
35

- Zur Bestimmung der Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset}) wird eine Tangente an die Basislinie des Kühllaufs (K), die bei den Temperaturen oberhalb des Kristallisationspeaks verläuft, angelegt. Eine zweite Tangente wird an den
40 Wendepunkt des Kristallisationspeaks angelegt, der bei Temperaturen oberhalb der Temperatur am Minimum des Kristallisationspeaks liegt. Die beiden Tangenten werden so weit extrapoliert, dass sie sich schneiden. Die senkrechte Extrapolation des

Schnittpunkts auf die Temperaturachse gibt die Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset}) an.

- 5 Das Sinterfenster (W) ergibt sich aus der Differenz zwischen der Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) und der Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset}). Es gilt also:

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

- 10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben die Begriffe „Sinterfenster (W)“, „Größe des Sinterfensters (W)“ und „Differenz zwischen der Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) und der Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset})“ die gleiche Bedeutung und werden synonym gebraucht.
- 15 Die Bestimmung des Sinterfensters (W_{SP}) des Sinterpulvers (SP) und die Bestimmung des Sinterfensters (W_P) des mindestens einen Polyamids (P) erfolgt wie vorstehend beschrieben. Als Probe wird dann zur Bestimmung des Sinterfensters (W_{SP}) des Sinterpulvers (SP) das Sinterpulver (SP) verwendet, zur Bestimmung des Sinterfensters (W_P) des mindestens einen Polyamids (P) wird das mindestens eine
- 20 Polyamid (P) als Probe verwendet.

Sinterpulver (SP)

- 25 Erfindungsgemäß enthält das Sinterpulver (SP) das mindestens eine Polyamid (P) und im Bereich von 10 bis 50 Gew.-% des mindestens einen Aluminiumsilicats bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP).

- 30 Das Sinterpulver (SP) enthält im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 10 bis 45 Gew.-% und insbesondere bevorzugt im Bereich von 10 bis 40 Gew.-%, des mindestens einen Aluminiumsilicats bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP).

- 35 Das Sinterpulver (SP) enthält beispielsweise im Bereich von 50 bis 90 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 55 bis 90 Gew.-% und insbesondere bevorzugt im Bereich von 60 bis 90 Gew.-%, des mindestens einen Polyamids (P) bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP).

- 40 Darüber hinaus kann das Sinterpulver (SP) mindestens ein Additiv (A) enthalten. Geeignete Additive sind dem Fachmann bekannt. Geeignete Additive (A) sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Antinukleierungsmitteln, Stabilisatoren, Endgruppenfunktionalisierern und Farbstoffen.

8

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem das mindestens eine Additiv (A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Antinukleierungsmitteln, Stabilisatoren, Endgruppenfunktionalisierern und Farbstoffen.

- 5 Geeignete Antinukleierungsmittel sind beispielsweise Nigrosin, Neutralrot und Lithiumchlorid. Geeignete Stabilisatoren sind beispielsweise Phenole, Phosphite und Kupferstabilisatoren. Geeignete Endgruppenfunktionalisierer sind beispielsweise Terephthalsäure und Propionsäure. Ein geeigneter Farbstoff ist beispielsweise Ruß.
- 10 Das Sinterpulver (SP) kann beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% des mindestens einen Additivs (A) enthalten bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP). Bevorzugt enthält das Sinterpulver (SP) im Bereich von 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 Gew.-%, des mindestens einen Additivs (A) jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des
- 15 Sinterpulvers (SP).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem das Sinterpulver (SP) zusätzlich im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Additivs (A) enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP).

- 20 Die Summe der Gewichtsprozent des mindestens einen Aluminiumsilicats, des mindestens einen Polyamids (P) sowie gegebenenfalls des mindestens einen Additivs (A) addieren sich üblicherweise zu 100 %.

- 25 Das Sinterpulver (SP) kann nach allen dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden. Bevorzugt wird das Sinterpulver (SP) hergestellt durch Vermahlen oder durch Fällung.

- 30 Die Herstellung des Sinterpulvers (SP) durch Vermahlen kann nach allen dem Fachmann bekannten Methoden durchgeführt werden. Beispielsweise werden das mindestens eine Polyamid (P), das mindestens eine Aluminiumsilicat und gegebenenfalls das mindestens eine Additiv (A) in eine Mühle gegeben und darin vermahlen.

- 35 Als Mühle eignen sich alle dem Fachmann bekannten Mühlen, beispielsweise Sichter­mühlen, Gegenstrahlmühlen, Stiftmühlen, Hammermühlen, Kugelmühlen, Schwingmühlen oder Rotormühlen.

- 40 Das Mahlen in der Mühle kann ebenfalls nach allen dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Beispielsweise kann die Mahlung unter Inertgas stattfinden

und/oder unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff. Die Kühlung unter flüssigem Stickstoff ist bevorzugt.

Die Temperatur bei der Mahlung ist beliebig. Bevorzugt wird die Mahlung bei
5 Temperaturen von flüssigem Stickstoff durchgeführt, beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich -210 bis -195 °C.

Das mindestens eine Polyamid (P), das mindestens eine Aluminiumsilicat sowie
gegebenenfalls das mindestens eine Additiv (A) können nach allen dem Fachmann
10 bekannten Methoden in die Mühle eingebracht werden. Beispielsweise können das mindestens eine Polyamid (P), das mindestens eine Aluminiumsilicat und gegebenenfalls das mindestens eine Additiv (A) separat in die Mühle gegeben und darin vermahlen und miteinander vermischt werden. Außerdem ist es möglich und erfindungsgemäß bevorzugt, zunächst das mindestens eine Polyamid (P), das
15 mindestens eine Aluminiumsilicat sowie gegebenenfalls das mindestens eine Additiv (A) miteinander zu compoundieren und anschließend in die Mühle zu geben.

In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform umfasst die Herstellung des Sinterpulvers (SP) die folgenden Schritte:

20

i) Mischen mindestens eines Polyamids (P) mit mindestens einem Aluminiumsilikat sowie gegebenenfalls mindestens einem Additiv (A), wobei das mindestens eine Aluminiumsilikat einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5
25 μm aufweist, unter Erhalt einer Mischung, die mindestens ein Polyamid (P), mindestens ein Aluminiumsilikat und gegebenenfalls mindestens ein weiteres Additiv (A) enthält, wobei das mindestens eine Aluminiumsilikat einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 μm aufweist,

ii) Mahlen der in Schritt i) erhaltenen Mischung, unter Erhalt des Sinterpulvers (SP).
30

In einer weiteren insbesondere bevorzugten Ausführungsform umfasst die Herstellung des Sinterpulvers (SP) die folgenden Schritte:

35 i) Mischen mindestens eines Polyamids (P) mit mindestens einem Aluminiumschichtsilikat und gegebenenfalls mindestens einem Additiv (A), wobei das Aluminiumsilikat einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 μm aufweist, unter Erhalt einer Mischung, die mindestens ein Polyamid (P), mindestens ein Aluminiumsilikat sowie gegebenenfalls mindestens ein Additiv
40 (A) enthält, wobei das Aluminiumsilikat einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 μm aufweist,

10

5 ii) Mahlen der in Schritt i) erhaltenen Mischung, unter Erhalt eines Polyamidpulvers,

 ii) Mischen des in Schritt iia) erhaltenen Polyamidpulvers mit einer Rieselhilfe,
5 unter Erhalt des Sinterpulvers (SP).

Geeignete Rieselhilfen sind beispielsweise Kieselsäuren oder Aluminiumoxide. Als Rieselhilfe bevorzugt ist Aluminiumoxid. Ein geeignetes Aluminiumoxid ist beispielsweise Aeroxide® Alu C der Firma Evonik.

10

Für den Fall, dass das Sinterpulver (SP) eine Rieselhilfe enthält, wird diese bevorzugt in Verfahrensschritt iib) zugegeben. Das Sinterpulver (SP) enthält im Allgemeinen 0,1 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 0,8 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,3 bis 0,6 Gew.-% Rieselhilfe, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP)
15 und der Rieselhilfe.

15

Für die vorstehend beschriebenen Verfahren zur Herstellung des Sinterpulvers (SP) gelten die vorstehend und nachfolgend beschriebenen Ausführungen und Bevorzugungen im Hinblick auf das Polyamid (P), das Additiv (A) und das
20 Aluminiumsilikat entsprechend. Gleiches gilt für die Mengenverhältnisse von dem mindestens einen Polyamid (P) zu dem mindestens einen Aluminiumsilikat und dem Additiv (A).

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung
25 eines Sinterpulvers (SP), welches die folgenden Schritte umfasst:

25

i) Mischen mindestens eines Polyamids (P) mit mindestens einem Aluminiumsilikat sowie gegebenenfalls mindestens einem Additiv (A), wobei das
30 mindestens eine Aluminiumsilikat einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 µm aufweist, unter Erhalt einer Mischung, die mindestens ein Polyamid (P), mindestens ein Aluminiumsilikat und gegebenenfalls mindestens ein weiteres Additiv (A) enthält, wobei das mindestens eine Aluminiumsilikat einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 µm aufweist,

30

35 ii) Mahlen der in Schritt i) erhaltenen Mischung, unter Erhalt des Sinterpulvers (SP).

35

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Sinterpulvers (SP), bei dem Schritt ii) die folgenden Schritte umfasst:

40

40 ii) Mahlen der in Schritt i) erhaltenen Mischung, unter Erhalt eines Polyamidpulvers,

iib) Mischen des in Schritt iia) erhaltenen Polyamidpulvers mit einer Rieselhilfe, unter Erhalt des Sinterpulvers (SP).

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist das nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältliche Sinterpulver (SP).

In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform ist das mindestens eine Aluminiumsilikat in dem Polyamid (P) enthalten. In dieser Ausführungsform bildet das
10 mindestens eine Polyamid (P) das Dispersionsmedium (kontinuierliche Phase) und das mindestens eine Aluminiumsilikat bildet die disperse Phase (innere Phase). Auch in dieser Ausführungsform weist das mindestens eine Aluminiumsilikat bevorzugt einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 µm auf, wobei die nachfolgenden Ausführungen und Bevorzugungen im Hinblick auf das mindestens eine Aluminiumsilikat
15 entsprechend gelten.

Verfahren zur Compoundierung (zum Mischen) sind dem Fachmann als solche bekannt. Beispielsweise können das mindestens eine Polyamid (P), das mindestens eine Aluminiumsilicat sowie gegebenenfalls das mindestens eine Additiv (A) in einem
20 Extruder compoundiert werden, anschließend aus diesem extrudiert und dann in die Mühle gegeben werden.

Wird das Sinterpulver (SP) durch Fällung hergestellt, so wird üblicherweise das mindestens eine Polyamid (P) mit einem Lösungsmittel (LM) gemischt und das
25 Polyamid (P) gegebenenfalls unter Erwärmen in dem Lösungsmittel (LM) gelöst unter Erhalt einer Polyamidlösung (PL). Das Polyamid (P) kann teilweise oder vollständig in dem Lösungsmittel (LM) gelöst werden. Bevorzugt wird das Polyamid (P) vollständig in dem Lösungsmittel (LM) gelöst. Bevorzugt wird also eine Polyamidlösung (PL) erhalten, die das Polyamid (P) vollständig gelöst in dem Lösungsmittel (LM) enthält.

30 Das mindestens eine Aluminiumsilicat wird zu der Mischung aus dem mindestens einen Polyamid (P) und dem Lösungsmittel (LM) gegeben. Der Zeitpunkt der Zugabe des mindestens einen Aluminiumsilicats ist dabei unerheblich, die Zugabe erfolgt aber im Allgemeinen vor der Fällung des Sinterpulvers (SP). Das mindestens eine
35 Aluminiumsilicat kann zu dem Lösungsmittel (LM) gegeben werden, bevor das Polyamid (P) mit dem Lösungsmittel (LM) vermischt wird. Ebenso ist es möglich, das mindestens eine Aluminiumsilicat zu der Mischung aus dem mindestens einen Polyamid (P) und dem Lösungsmittel (LM) zu geben, bevor das mindestens eine Polyamid (P) in dem Lösungsmittel (LM) gelöst wird. Ebenso ist es möglich, das
40 mindestens eine Aluminiumsilicat zu der Polyamidlösung (PL) zu geben.

12

Das mindestens eine Aluminiumsilicat liegt suspendiert in der Mischung aus dem mindestens einen Polyamid (P) und dem Lösungsmittel (LM) vor.

5 Das mindestens eine Aluminiumsilicat ist dann die dispergierte Phase (disperse Phase). Das Lösungsmittel (LM), bzw., wenn das mindestens eine Polyamid (P) in dem Lösungsmittel (LM) gelöst ist, die Polyamidlösung (PL), ist das Dispersionsmedium (die kontinuierliche Phase).

10 Anschließend kann das Sinterpulver (SP) aus der Polyamidlösung (PL), die das mindestens eine Aluminiumsilicat dispergiert enthält, gefällt werden.

Die Fällung kann nach allen dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. So kann das Sinterpulver (SP) beispielsweise gefällt werden, indem die Polyamidlösung (PL), die das mindestens eine Aluminiumsilicat enthält, abgekühlt wird, das
15 Lösungsmittel (LM) aus der Polyamidlösung (PL), die das mindestens eine Aluminiumsilicat enthält, abdestilliert wird oder ein Fällungsmittel (FM) zu der Polyamidlösung (PL), die das mindestens eine Aluminiumsilicat enthält, gegeben wird. Bevorzugt wird das Sinterpulver (SP) gefällt, indem die Polyamidlösung (PL), die das mindestens eine Aluminiumsilicat enthält, abgekühlt wird.

20 Als Lösungsmittel (LM) kann genau ein Lösungsmittel verwendet werden. Ebenso ist es möglich, zwei oder mehr Lösungsmittel als Lösungsmittel (LM) zu verwenden. Geeignete Lösungsmittel (LM) sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Lactamen und Ketonen. Bevorzugt ist das
25 Lösungsmittel (LM) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen und Lactamen.

Unter Lactam werden erfindungsgemäß im Allgemeinen zyklische Amide verstanden, die im Ring 3 bis 12 Kohlenstoffatome, bevorzugt 4 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen.
30 Geeignete Lactame sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Propio-3-lactam (β -Lactam; β -Propiolactam), Butyro-4-lactam (γ -Lactam; γ -Butyrolactam), 2-Piperidinon, (δ -Lactam; δ -Valerolactam), Hexano-6-lactam (ϵ -Lactam; ϵ -Caprolactam), Heptano-7-lactam (ζ -Lactam; ζ -Heptanolactam), Oktano-8-lactam (η -Lactam; η -Oktanolactam), Nonano-9-lactam (θ -Lactam;
35 θ -Nonanolactam), Dekano-10-lactam (ω -Dekanolactam), Undekano-11-lactam (ω -Undekanolactam) und Dodekano-12-lactam (ω -Dodekanolactam).

Die Lactame können unsubstituiert oder zumindest monosubstituiert sein. Für den Fall, dass zumindest monosubstituierte Lactame eingesetzt werden, können diese am
40 Stickstoffatom und/oder an den Kohlenstoffatomen des Rings einen, zwei oder mehrere Substituenten tragen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₅- bis C₆-Cycloalkyl und C₅- bis C₁₀-Aryl.

Als C₁- bis C₁₀-Alkylsubstituenten sind beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl geeignet. Ein geeigneter C₅- bis C₆-Cycloalkylsubstituent ist beispielsweise Cyclohexyl. Bevorzugte C₅- bis C₁₀-Arylsubstituenten sind Phenyl und Anthranyl.

Bevorzugt werden unsubstituierte Lactame eingesetzt, wobei γ -Lactam (γ -Butyrolactam), δ -Lactam (δ -Valerolactam) und ϵ -Lactam (ϵ -Caprolactam) bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind δ -Lactam (δ -Valerolactam) und ϵ -Lactam (ϵ -Caprolactam), wobei ϵ -Caprolactam insbesondere bevorzugt ist.

Bevorzugt enthält das Lösungsmittel (LM) mindestens 20 Gew.-% Lactam, besonders bevorzugt mindestens 25 Gew.-% Lactam, insbesondere bevorzugt mindestens 30 Gew.-% Lactam und am meisten bevorzugt mindestens 40 Gew.-% Lactam, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösungsmittels (LM).

Weiterhin am meisten bevorzugt besteht das Lösungsmittel (LM) aus Lactam.

Es ist außerdem bevorzugt, dass das Lösungsmittel (LM) weniger als 80 Gew.-% Wasser enthält, besonders bevorzugt weniger als 75 Gew.-% Wasser, insbesondere bevorzugt weniger als 70 Gew.-% Wasser und am meisten bevorzugt weniger als 60 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösungsmittels (LM).

Die Untergrenze des Wassergehalts des Lösungsmittels (LM) liegt im Allgemeinen im Bereich von 0 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0 bis 0,3 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0 bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösungsmittels (LM).

Das mindestens eine Polyamid (P) kann bei beliebiger Temperatur in dem Lösungsmittel (LM) gelöst werden. Bevorzugt wird das mindestens eine Polyamid (P) unter Erwärmen in dem Lösungsmittel (LM) gelöst. Beispielsweise liegt die Temperatur beim Lösen im Bereich von 80 bis 200 °C, bevorzugt im Bereich von 90 bis 190 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 120 bis 180 °C.

Erfolgt die Fällung des Sinterpulvers (SP) aus der Polyamidlösung (PL), die das mindestens eine Aluminiumsilicat enthält, durch Abkühlung, so kann die Polyamidlösung (PL), die das mindestens eine Aluminiumsilicat enthält, nach allen dem Fachmann bekannten Methoden abgekühlt werden. Die Polyamidlösung (PL) kann auf eine beliebige Temperatur abgekühlt werden. Bevorzugt wird die Polyamidlösung (PL) auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 80 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 75 °C, abgekühlt.

Es versteht sich von selbst, dass die Temperatur, auf die die Polyamidlösung (PL), die das mindestens eine Aluminiumsilicat enthält, abgekühlt wird, unter der Temperatur liegt, bei der das Polyamid (P) in dem Lösungsmittel (LM) gelöst wird.

- 5 Wird das Sinterpulver (SP) durch Abkühlung der Polyamidlösung (PL), die das mindestens eine Aluminiumsilicat enthält, gefällt, so kann die Polyamidlösung (PL) während des Abkühlens beispielsweise gerührt werden, um besonders feine Sinterpulverpartikel herzustellen.
- 10 Das Sinterpulver (SP) enthält erfindungsgemäß das mindestens eine Polyamid (P) sowie das mindestens eine Aluminiumsilicat und gegebenenfalls das mindestens eine Additiv (A). Das Sinterpulver (SP) kann das mindestens eine Polyamid (P) neben dem mindestens einen Aluminiumsilicat sowie dem gegebenenfalls mindestens einen Additiv (A) enthalten. Ebenso ist es möglich, dass das mindestens eine
- 15 Aluminiumsilicat mit dem mindestens einen Polyamid (P) sowie gegebenenfalls dem Additiv (A) zumindest teilweise beschichtet ist.

Das Sinterpulver (SP) weist Partikel auf. Diese Partikel haben beispielsweise eine Größe im Bereich von 10 bis 250 μm , bevorzugt im Bereich von 15 bis 200 μm ,
20 besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 120 μm und insbesondere bevorzugt im Bereich von 20 bis 100 μm .

Das erfindungsgemäße Sinterpulver (SP) weist im Allgemeinen

- 25 einen D10-Wert im Bereich von 10 bis 30 μm ,
einen D50-Wert im Bereich von 25 bis 70 μm und
einen D90-Wert im Bereich von 50 bis 150 μm auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Sinterpulver (SP)

- 30 einen D10-Wert im Bereich von 20 bis 300 μm ,
einen D50-Wert im Bereich von 40 bis 60 μm und
einen D90-Wert im Bereich von 80 bis 100 μm auf.

- 35 Unter dem "D10-Wert" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung in diesem Zusammenhang die Partikelgröße verstanden, bei der 10 Vol.-% der Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel kleiner oder gleich dem D10-Wert sind und 90 Vol.-% der Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel größer als der D10-Wert sind. In Analogie dazu wird unter dem "D50-Wert" die Partikelgröße
40 verstanden, bei der 50 Vol.-% der Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel kleiner oder gleich dem D50-Wert sind und 50 Vol.-% der Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel größer als der D50-Wert sind. In Analogie dazu wird

unter dem "D90-Wert" die Partikelgröße verstanden, bei der 90 Vol.-% der Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel kleiner oder gleich dem D90-Wert sind und 10 Vol.-% der Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel größer als der D90-Wert sind.

5

Zur Ermittlung der Partikelgrößen wird das Sinterpulver (SP) trocken mittels Druckluft oder in einem Lösungsmittel, wie beispielsweise Wasser oder Ethanol, suspendiert und diese Suspension vermessen. Die Bestimmung des D10-, D50- und D90-Wertes erfolgt mittels Laserbeugung unter Verwendung eines Master Sizers 3000 der Firma Malvern.

10 Die Auswertung erfolgt mittels Fraunhofer-Beugung.

Polyamid (P)

15 Unter "mindestens ein Polyamid (P)" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl genau ein Polyamid (P) verstanden als auch eine Mischung aus zwei oder mehr Polyamiden (P).

20 Geeignete Polyamide (P) weisen im Allgemeinen eine Viskositätszahl von 70 bis 350 ml/g, vorzugsweise von 70 bis 240 ml/g auf. Die Bestimmung der Viskositätszahl erfolgt erfindungsgemäß aus einer 0,5-gew.-%igen Lösung des Polyamids (P) in 96-gew.-%iger Schwefelsäure bei 25 °C gemäß ISO 307.

25 Als Polyamide (P) sind teilkristalline Polyamide bevorzugt. Geeignete Polyamide (P) weisen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_w) im Bereich von 500 bis 2 000 000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 5 000 bis 500 000 g/mol und besonders bevorzugt im Bereich von 10 000 bis 100 000 g/mol, auf. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) wird bestimmt gemäß ASTM D4001.

30 Als Polyamide (P) sind beispielsweise Polyamide (P) geeignet, die sich von Lactamen mit 7 bis 13 Ringgliedern ableiten. Als Polyamide (P) sind weiterhin Polyamide (P) geeignet, die durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden.

35 Als Polyamide (P), die sich von Lactamen ableiten, seien beispielhaft Polyamide erwähnt, die sich von Polycaprolactam, Polycapryllactam und/oder Polyaurinlactam ableiten.

40 Weiterhin geeignete Polyamide (P) sind erhältlich aus ω -Aminoalkylnitrilen. Bevorzugtes ω -Aminoalkylnitril ist Aminocapronitril, das zu Polyamid 6 führt. Weiterhin können Dinitrile mit Diamin umgesetzt werden. Hierbei sind Adipodinitril und Hexamethyldiamin bevorzugt, deren Polymerisation zu Polyamid 66 führt. Die Polymerisation von Nitrilen erfolgt in Gegenwart von Wasser und wird auch als Direktpolymerisation bezeichnet.

Für den Fall, dass Polyamide (P) eingesetzt werden, die aus Dicarbonsäuren und Diaminen erhältlich sind, können Dicarbonsäurealkane (aliphatische Dicarbonsäuren) mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, und besonders
5 bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Darüber hinaus sind aromatische Dicarbonsäuren geeignet.

Beispielhaft seien hier Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure sowie Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure als Dicarbonsäuren genannt.

10

Als Diamine eignen sich beispielsweise Alkandiamine mit 4 bis 36 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Alkandiamine mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere Alkandiamine mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie aromatische Diamine, wie beispielsweise
15 m-Xylylendiamin, Di-(4-aminophenyl)methan, Di-(4-aminocyclohexyl)-methan, 2,2-Di-(4-aminophenyl)-propan und 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan sowie 1,5-Diamino-2-methyl-pentan.

Bevorzugte Polyamide (P) sind Polyhexamethylenadipinsäureamid, Polyhexamethylen-sebacinsäureamid und Polycaprolactam sowie Copolyamid 6/66, insbesondere mit
20 einem Anteil von 5 bis 95 Gew.-% an Caprolactam-Einheiten.

Weiterhin sind Polyamide (P) geeignet, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorstehend und nachstehend genannten Monomeren erhältlich sind, oder Mischungen mehrerer Polyamide (P), wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist. Als
25 Mischungen besonders bevorzugt sind Mischungen von Polyamid 66 mit anderen Polyamiden (P), insbesondere Copolyamid 6/66.

Geeignete Polyamide (P) sind somit aliphatische, teilaromatische oder aromatische Polyamide (P). Der Begriff „aliphatische Polyamide“ bedeutet, dass die Polyamide (P)
30 ausschließlich aus aliphatischen Monomeren aufgebaut sind. Der Begriff „teilaromatische Polyamide“ bedeutet, dass die Polyamide (P) sowohl aus aliphatischen als auch aus aromatischen Monomeren aufgebaut sind. Der Begriff „aromatische Polyamide“ bedeutet, dass die Polyamide (P) ausschließlich aus aromatischen Monomeren aufgebaut sind.

35

Die nachfolgende nicht abschließende Aufstellung enthält die vorstehend genannten sowie weitere Polyamide (P), die für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren geeignet sind, sowie die enthaltenen Monomere.

40 AB-Polymere:

PA 4 Pyrrolidon

	PA 6	ϵ -Caprolactam
	PA 7	Enantholactam
	PA 8	Capryllactam
	PA 9	9-Aminopelargonsäure
5	PA 11	11-Aminoundecansäure
	PA 12	Laurinlactam

AA/BB-Polymere:

10	PA 46	Tetramethylendiamin, Adipinsäure
	PA 66	Hexamethylendiamin, Adipinsäure
	PA 69	Hexamethylendiamin, Azelainsäure
	PA 610	Hexamethylendiamin, Sebacinsäure
	PA 612	Hexamethylendiamin, Decandicarbonsäure
15	PA 613	Hexamethylendiamin, Undecandicarbonsäure
	PA 1212	1,12-Dodecandiamin, Decandicarbonsäure
	PA 1313	1,13-Diaminotridecan, Undecandicarbonsäure
	PA 6T	Hexamethylendiamin, Terephthalsäure
	PA 9T	Nonyldiamin, Terephthalsäure
20	PA MXD6	m-Xylylendiamin, Adipinsäure
	PA 6I	Hexamethylendiamin, Isophthalsäure
	PA 6-3-T	Trimethylhexamethylendiamin, Terephthalsäure
	PA 6/6T	(siehe PA 6 und PA 6T)
25	PA 6/66	(siehe PA 6 und PA 66)
	PA 6/12	(siehe PA 6 und PA 12)
	PA 66/6/610	(siehe PA 66, PA 6 und PA 610)
	PA 6I/6T	(siehe PA 6I und PA 6T)
	PA PACM 12	Diaminodicyclohexylmethan, Laurinlactam
30	PA 6I/6T/PACM	wie PA 6I/6T und Diaminodicyclohexylmethan
	PA 12/MACMI	Laurinlactam, Dimethyl-diaminodicyclohexylmethan, Isophthalsäure
	PA 12/MACMT	Laurinlactam, Dimethyl-diaminodicyclohexylmethan, Terephthalsäure
	PA PDA-T	Phenylendiamin, Terephthalsäure
35	Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem das mindestens eine Polyamid (P) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus PA 4, PA 6, PA 7, PA 8, PA 9, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, PA 613, PA 1212, PA1313, PA 6T, PA MXD6, PA 6I, PA 6-3-T, PA 6/6T, PA 6/66, PA 66/6, PA 6/12, PA 66/6/610, PA 6I/6T, PA PACM 12, PA 6I/6T/PACM, PA 12/MACMI,	
40	PA 12/MACMT, PA PDA-T und Copolyamiden aus zwei oder mehreren der vorstehend genannten Polyamide.	

Bevorzugt ist das mindestens eine Polyamid (P) mindestens ein Polyamid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamid 6 (PA 6), Polyamid 66 (PA 66), Polyamid 12 (PA 12), Polyamid 6/66 (PA 6/66), Polyamid 66/6 (PA 66/6) und Polyamid 610 (PA 610).

5

Als mindestens ein Polyamid (P) besonders bevorzugt sind Polyamid 6 (PA 6) und/oder Polyamid 66 (PA 66), wobei Polyamid 6 (PA 6) insbesondere bevorzugt ist.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem das mindestens eine Polyamid (P) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus PA 12, PA 6, PA 66, PA 6/66, PA 66/6 und PA 610.

Aluminiumsilicat

15 Das Sinterpulver (SP) enthält erfindungsgemäß mindestens ein Aluminiumsilicat.

Unter "mindestens ein Aluminiumsilicat" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl genau ein Aluminiumsilicat verstanden als auch eine Mischung aus zwei oder mehr Aluminiumsilicaten. Erfindungsgemäß bevorzugt enthält das Sinterpulver (SP)
20 genau ein Aluminiumsilicat.

Aluminiumsilicate sind dem Fachmann als solche bekannt. Als Aluminiumsilicate werden Verbindungen bezeichnet, die Al_2O_3 und SiO_2 enthalten. Strukturell ist den Aluminiumsilicaten gemeinsam, dass die Siliciumatome tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert sind und die Aluminiumatome oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert sind. Aluminiumsilicate können darüber hinaus weitere Elemente enthalten.
25

Bevorzugt ist das mindestens eine Aluminiumsilicat ein Schichtsilicat. Schichtsilicate als solche sind dem Fachmann bekannt. In Schichtsilicaten sind die tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordinierten Siliciumatome schichtförmig angeordnet.
30

Besonders bevorzugt ist das mindestens eine Aluminiumsilicat calciniert. Insbesondere bevorzugt ist das mindestens eine Aluminiumsilicat ein calciniertes Schichtsilicat.
35

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist das mindestens eine Aluminiumsilikat nicht calciniert. Weiterhin insbesondere bevorzugt ist das mindestens eine Aluminiumsilikat ein nicht calciniertes Schichtsilikat.

40 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem das mindestens eine Aluminiumsilicat aminofunktionalisiert ist.

19

Die Verfahren zur Calcinierung von Aluminiumsilicaten sind dem Fachmann als solche bekannt. Üblicherweise wird das mindestens eine Aluminiumsilicat zur Calcinierung auf eine Temperatur im Bereich von 1000 bis 1300 °C, bevorzugt im Bereich von 1100 bis 1200 °C erhitzt.

5

Ohne die vorliegende Erfindung hierauf beschränken zu wollen, besteht die Annahme, dass das in dem mindestens einen Aluminiumsilicat enthaltene Kristallwasser durch die Calcinierung entfernt wird. Es besteht außerdem die Annahme, dass, sofern das mindestens eine Aluminiumsilicat ein Schichtsilicat ist, das calciniert wird, die

10

Schichtstruktur zumindest zum Teil zerstört wird.

Es ist erfindungsgemäß außerdem bevorzugt, dass das Aluminiumsilicat aminofunktionalisiert ist. Verfahren zur Aminofunktionalisierung von Aluminiumsilicaten sind dem Fachmann als solche bekannt und beispielsweise in Deeba M. Ansaria, Gareth J. Pricea: Correlation of mechanical properties of clay filled polyamide

15

mouldings with chromatographically measured surface energies. Polymer 45 (2004) 3663-3670 beschrieben.

Es ist also insbesondere bevorzugt, dass das mindestens eine Aluminiumsilicat ein calciniertes Schichtsilicat ist, das an der Oberfläche aminofunktionalisiert ist.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem das mindestens eine Aluminiumsilicat ein calciniertes Schichtsilicat ist.

25

Das mindestens eine Aluminiumsilicat kann in beliebiger Form eingesetzt werden. Beispielsweise kann es als reines Aluminiumsilicat eingesetzt werden, ebenso ist es möglich, dass das Aluminiumsilicat als Mineral eingesetzt wird. Bevorzugt wird das Aluminiumsilicat als Mineral eingesetzt. Geeignete Aluminiumsilicate sind beispielsweise Feldspate, Zeolithe, Sodalith, Sillimanit, Andalusit und Kaolin. Kaolin ist

30

als Aluminiumsilicat bevorzugt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem das mindestens eine Aluminiumsilicat Kaolin ist.

35

Kaolin gehört zu den Tongesteinen und enthält im Wesentlichen das Mineral Kaolinit. Die Summenformel von Kaolinit ist $Al_2[(OH)_4/Si_2O_5]$. Kaolinit ist ein Schichtsilicat. Kaolin enthält neben Kaolinit üblicherweise noch weitere Verbindungen, wie beispielsweise Titandioxid, Natriumoxide und Eisenoxide. Erfindungsgemäß bevorzugtes Kaolin enthält mindestens 98 Gew.-% Kaolinit bezogen auf das

40

Gesamtgewicht des Kaolins.

20

Am meisten bevorzugt als das mindestens eine Aluminiumsilicat ist calciniertes Kaolin, dessen Oberfläche aminofunktionalisiert worden ist.

5 Erfindungsgemäß weist das Aluminiumsilicat einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 μm auf.

Üblicherweise weist das mindestens eine Aluminiumsilicat

10 einen D10-Wert im Bereich von 0,5 bis 1,5 μm ,
einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 μm und
einen D90-Wert im Bereich von 8 bis 15 μm auf.

15 Für die Bestimmung des D10-, des D50- und des D90-Wertes gelten die zuvor beschriebenen Ausführungen und Bevorzugungen für den D10-, D50- und D90-Wert des Sinterpulvers (SP) entsprechend.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, bei dem das mindestens eine Aluminiumsilicat

20 einen D10-Wert im Bereich von 0,5 bis 1,5 μm ,
einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 μm und
einen D90-Wert im Bereich von 8 bis 15 μm

aufweist.

25

Das mindestens eine Aluminiumsilicat kann alle dem Fachmann bekannten Formen aufweisen. Beispielsweise kann das mindestens eine Aluminiumsilicat plättchenförmig oder in partikulärer Form vorliegen. Bevorzugt liegt das mindestens eine Aluminiumsilicat plättchenförmig vor.

30

Unter "plättchenförmig" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass die Partikel des mindestens einen Aluminiumsilicats ein Verhältnis von Durchmesser zu Dicke im Bereich von 4:1 bis 10:1 aufweisen.

35 Vorzugsweise liegt das mindestens eine Aluminiumsilicat in partikulärer Form vor, wobei die Partikel möglichst sphärisch sind, also eine möglichst runde Form aufweisen. Ein Maß hierfür ist der sogenannte Sphärizitätswert (SPHT-Wert). Der Sphärizitätswert der Partikel des mindestens einen Aluminiumsilicats gibt hierbei das Verhältnis der Oberfläche der Partikel des mindestens einen Aluminiumsilicats zu der Oberfläche von
40 idealen Kugeln gleichen Volumens an. Der Sphärizitätswert kann durch Bildanalyse beispielsweise mit Hilfe eines Camsizers ermittelt werden. Verfahren hierzu sind dem Fachmann bekannt.

Bei den insbesondere bevorzugten Sinterpulvern (SP) enthält das mindestens eine Polyamid (P) das mindestens eine Aluminiumsilikat. In dieser Ausführungsform bildet das Polyamid das Dispersionsmedium und das Aluminiumsilikat bildet die disperse Phase. Zur Bestimmung der Partikelgrößen bzw. zur Bestimmung des D10-, des D50- und des D90-Werts von Aluminiumschichtsilikat, das in dem Sinterpulver (SP) in dem Polyamid (P) dispergiert vorliegt, bestehen zwei Möglichkeiten. Zum einen ist es möglich, die Partikelgröße des in dem Polyamid (P) dispergierten Aluminiumsilikats visuell, beispielsweise durch Rasterelektronenmikroskopie (REM), zu bestimmen. Darüber hinaus ist es möglich, das Polyamid (P) aus dem Sinterpulver (SP) mit einem geeigneten Lösungsmittel herauszulösen und nachfolgend das übrig bleibende Aluminiumsilikat mittels Laserbeugung unter Verwendung eines Mastersizers 3000 der Firma Malvern zu bestimmen, wobei die Auswertung mittels Fraunhofer Beugung erfolgt. Geeignete Lösungsmittel zum Herauslösen des Polyamids (P) sind beispielsweise Ameisensäure, Schwefelsäure (z.B. 96 %-ig), Phenol/Methanol-Gemisch (75:25) und/oder Hexafluoroisopropanol.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers durch selektives Lasersintern eines Sinterpulvers (SP), bei dem das mindestens eine Polyamid (P) das mindestens eine Aluminiumsilikat enthält, wobei das Polyamid (P) die kontinuierliche Phase und das mindestens eine Aluminiumsilikat die disperse Phase bildet und wobei das mindestens eine Aluminiumsilikat einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 μm aufweist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Sinterpulver (SP), bei dem das Sinterpulver (SP) mindestens ein Polyamid (P) und im Bereich von 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines Aluminiumsilikats enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP), wobei das mindestens eine Aluminiumsilikat einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 μm aufweist, wobei das mindestens eine Polyamid (P) das mindestens eine Aluminiumsilikat enthält und wobei das mindestens eine Polyamid (P) die kontinuierliche Phase und das mindestens eine Aluminiumsilikat die disperse Phase bildet.

Formkörper

Die erfindungsgemäßen Formkörper werden durch das weiter oben beschriebene Verfahren des selektiven Lasersinterns erhalten. Das bei der selektiven Belichtung mit dem Laser aufgeschmolzene Sinterpulver (SP) erstarrt nach der Belichtung wieder und bildet so den erfindungsgemäßen Formkörper. Der Formkörper kann direkt nach dem Erstarren aus dem Pulverbett entnommen werden. Ebenso ist es möglich, den Formkörper erst abzukühlen und dann erst aus dem Pulverbett zu entnehmen. Gegebenenfalls anhaftende Partikel des Sinterpulvers (SP), das nicht aufgeschmolzen

22

worden ist, können mechanisch nach bekannten Verfahren von der Oberfläche entfernt werden. Verfahren zur Oberflächenbehandlung des Formkörpers umfassen beispielsweise das Gleitschleifen oder Gleitspanen sowie Sandstrahlen, Glaskugelstrahlen oder Mikrostrahlen.

5

Es ist außerdem möglich, die erhaltenen Formkörper weiterzuverarbeiten oder beispielsweise die Oberflächen zu behandeln.

Der erfindungsgemäße Formkörper enthält das mindestens eine Polyamid (P) und von
10 10 bis 50 Gew.-% des mindestens einen Aluminiumsilicats, bevorzugt von 10 bis
45 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 10 bis 40 Gew.-% des mindestens einen
Aluminiumsilicats, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers.
Erfindungsgemäß handelt es sich bei dem mindestens einen Aluminiumsilicat um das
mindestens eine Aluminiumsilicat, das im Sinterpulver (SP) enthalten war, und bei dem
15 Polyamid (P) um das Polyamid (P), das im Sinterpulver (SP) enthalten war.

Wenn das Sinterpulver (SP) das mindestens eine Additiv (A) enthält, dann enthält auch
der Formkörper das mindestens eine Additiv (A), das im Sinterpulver (SP) enthalten
war.

20

Dem Fachmann ist klar, dass durch die Belichtung des Sinterpulvers (SP) mit dem
Laser das mindestens eine Polyamid (P), das mindestens eine Aluminiumsilicat sowie
gegebenenfalls das mindestens eine Additiv (A) chemische Reaktionen eingegangen
sein können und sich dadurch verändert haben können. Derartige Reaktionen sind
25 dem Fachmann bekannt.

Bevorzugt gehen das mindestens eine Polyamid (P), das mindestens eine
Aluminiumsilicat sowie gegebenenfalls das mindestens eine Additiv (A) durch die
Belichtung des Sinterpulvers (SP) mit dem Laser keine chemischen Reaktionen ein,
30 sondern das Sinterpulver (SP) schmilzt lediglich auf.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Formkörper erhältlich nach
dem erfindungsgemäßen Verfahren.

35 Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele näher erläutert ohne sie hierauf zu
beschränken.

Beispiele

40 Es wurden die folgenden Komponenten eingesetzt:

- Polyamid (P): (P1) Ultramid® B22 (Polyamid 6) der BASF SE

23

- (P2) Ultramid[®] B27 (Polyamid 6) der BASF SE
 (P3) Grivory G16 (Polyamid 6I6T) der EMS-Grivory
 (P4) Ultramid[®] C33 (Polyamid 6/66) der BASF SE
- 5 - Aluminiumsilicat: (B1) Kaolin Translink 445 der BASF SE d10 = 0,998 µm, d50 = 3,353 µm, d90 = 11,875 µm, bestimmt mittels Lichtstreuung mit einem Malvern Mastersizer
- 10 - Additiv (A): (A1) Nigrosin UB434
 (A2) Terephthalsäure
 (A3) Irganox 1098 (N,N'-hexan-1,6-diylbis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenylpropionamid))) der BASF SE
 (A4) Nylostab S-EED (1,3-Benzoldicarboxamid, N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny))
- 15 (A5) Ruß Spezial-Schwarz 4 der Evonik

Herstellung der Sinterpulver (V1, B2, V3 und B4)

- 20 Zur Herstellung des Sinterpulvers wurden die in Tabelle 1 angegebenen Komponenten in dem in Tabelle 1 angegebenen Verhältnis in einem Zweischnellenextruder (ZSK40) bei einer Drehzahl von 200 U/min, einer Zylindertemperatur von 240 °C und einem Durchsatz von 50 kg/h compoundiert mit einer anschließenden Stranggranulierung. Das so erhaltene Granulat wurde cryogen vermahlen unter Erhalt des Sinterpulvers.
- 25 Nach der Vermahlung wurde das Pulver auf einen Wassergehalt von ca. 0,5 % getrocknet (Aquatrac 3E Fa. Brabender Messtechnik, Messtemperatur 160 °C, Probenmenge 3 bis 5 g), und mit 0,4 Gew.% Rieselhilfe (Al₂O₃; Aeroxide[®] Alu C, Fa. Evonik) vermischt.

Tabelle 1:

Komponente	V1	B2	V3	B4
P1 [Gew.-%]	97,70	67,80	-	-
P2 [Gew.-%]	-	-	78	68
P3 [Gew.-%]	-	-	21	21
B1 [Gew.-%]	-	30	-	10
A1 [Gew.-%]	1,9	1,9	-	-
A2 [Gew.-%]	0,4	0,3	-	-
A3 [Gew.-%]	-	-	0,5	0,5
A4 [Gew.-%]	-	-	0,5	0,5

Herstellung von Zugstäben

5

Aus den Sinterpulvern V1 und B2 wurden Zugstäbe hergestellt. Das Sinterpulver wurde mit einer Schichtdicke von 0,12 mm in den Bauraum mit der in Tabelle 2 angegebenen Temperatur eingebracht. Anschließend wurde das Sinterpulver mit einem Laser mit der in Tabelle 2 angegebenen Laserleistung und dem angegebenen Punktabstand belichtet, wobei die Geschwindigkeit des Lasers über die Probe beim Belichten bei 5080 mm/s lag. Der Punktabstand wird auch als Laserabstand oder als Spurabstand bezeichnet. Beim selektiven Lasersintern erfolgt das Scannen üblicherweise in Streifen. Der Punktabstand gibt den Abstand zwischen den Mitten der Streifen, also zwischen den beiden Zentren des Laserstrahls zweier Streifen an.

10

15

Die erhaltenen Zugstäbe wurden für 14 Tage bei 80 °C im Vakuum getrocknet und anschließend Zugversuche nach ISO 527-2: 2012 bei einer Messtemperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchte von 50 % durchgeführt. Die Prüfgeschwindigkeit zur Ermittlung des Elastizitätsmoduls betrug 1 mm/min, für die Bestimmung der anderen Größen wurde eine Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min gewählt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 2 zu finden.

20

Tabelle 2:

	V1a	V1b	V1c	V1d	V1e	B2a	B2b	B2c	B2d	B2e
Sinterpulver	V1	V1	V1	V1	V1	B2	B2	B2	B2	B2
Laserleistung [W]	22	26	22	26	30	22	26	22	26	30
Punktabstand [mm]	0,3	0,3	0,25	0,25	0,25	0,3	0,3	0,25	0,25	0,25
Temperatur [°C]	200	200	200	200	200	205	205	205	205	205
Streckspannung [MPa]	22,83	15,34	18,72	41,24	37,53	70,45	69,64	55,93	54,75	66,69
Streckdehnung [%]	0,73	0,46	0,58	1,28	1,12	1,66	1,63	1,23	1,95	1,57
Bruchspannung [MPa]	22,83	15,34	18,72	41,24	37,53	70,45	69,64	55,93	54,75	66,69
Bruchdehnung [%]	0,73	0,46	0,58	1,28	1,12	1,66	1,63	1,23	1,95	1,57
Young Modul [MPa]	3057	3253	3208	3370	3404	5210	5061	4983	5094	5081

- Anhand der in Tabelle 2 angegebenen Beispiele ist deutlich zu erkennen, dass durch die Verwendung von mindestens einem Aluminiumsilicat in dem Sinterpulver (SP) die erhaltenen Formkörper verstärkt werden, da sie ein vergrößertes Zugmodul und eine größere Bruchspannung verglichen mit den Sinterpulvern, die kein Aluminiumsilicat enthalten, aufweisen. Zudem zeigen sie eine deutlich geringere Versprödung, was sich in einer größeren Bruchdehnung widerspiegelt.

10 Thermooxidative Stabilität der Sinterpulver

- Von den Sinterpulvern V3 und B4 wurde die thermooxidative Stabilität bestimmt. Zur Bestimmung der thermooxidativen Stabilität der Sinterpulver wurde die Viskosität von frisch hergestellten Sinterpulvern sowie von Sinterpulvern nach Ofenlagerung bei 0,5 % Sauerstoff für 16 Stunden und 195 °C bestimmt. Es wurde das Verhältnis der Viskosität nach Lagerung zur Viskosität vor Lagerung bestimmt. Die Viskositätsmessung erfolgt mittels Rotationsrheologie bei einer Messfrequenz von 0,5 rad/s bei einer Temperatur von 240 °C. Zudem wurde das Sinterfenster W bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zu finden.

Tabelle 3:

	V3	B4
Viskositätsverhältnis	3,1	1,3
Sinterfenster W [K]	24,9	26,7

- 5 Durch die Ofenlagerung bei 0,5 % Sauerstoff für 16 Stunden bei 195 °C werden typische Bauraumbedingungen während des selektiven Lasersinterprozesses simuliert. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Verhältnis der Viskositäten nach Lagerung zu vor der Lagerung durch die Zugabe des mindestens einen Aluminiumsilicats zum Sinterpulver (SP) nur bei 1,3 liegt, während es bei einem Sinterpulver ohne das
- 10 mindestens eine Aluminiumsilicat bei 3,1 liegt. Dies zeigt, dass die Viskositätserhöhung, die aus dem Aufbau von Molekulargewicht durch thermooxidative Schädigung des Sinterpulvers resultiert, durch das mindestens eine Aluminiumsilicat signifikant reduziert werden kann. Zudem wird durch den Einsatz des mindestens
- 15 einen Aluminiumsilicats das Sinterfenster leicht vergrößert, was sich ebenfalls positiv auf die Sintereigenschaften auswirkt.

Herstellung der Sinterpulver (V5, B5, B6, B7, V8, B9 und B10)

20 Zur Herstellung von Sinterpulvern wurden die in Tabelle 5 angegebenen Komponenten in dem in Tabelle 5 angegebenen Verhältnis in einem Zweischneckenextruder (MC26) mit einer Drehzahl von 300 U/min (Umdrehungen pro Minute) und einem Durchsatz von 10 kg/h bei einer Temperatur von 270 °C bzw. 245 °C für Formulierungen mit (P4) compounding mit einer anschließenden Stranggranulierung. Das so erhaltene Granulat

25 wurde auf eine Partikelgröße von 20 bis 100 µm cryogen vermahlen. Nach der Vermahlung wurde das Pulver auf einen Wassergehalt von ca. 0,5 % getrocknet (Aquatrac 3E Fa. Brabender Messtechnik, Messtemperatur 160 °C, Probenmenge 3 bis 5 g), und mit 0,4 Gew.% Rieselhilfe (Al₂O₃; Aeroxide[®] Alu C, Fa. Evonik) vermischt.

30 Die erhaltenen Sinterpulver wurden wie vorstehend beschrieben charakterisiert. Zusätzlich wurden die Schüttdichte nach DIN EN ISO 60 und die Stampfdichte nach DIN EN ISO 787-11 bestimmt sowie der Hausner-Faktor als Verhältnis aus Stampfdichte zu Schüttdichte. Darüber hinaus wurde die Partikelgrößenverteilung, angegeben als d10-, d50- und d90-Wert, wie vorstehend beschrieben, mit einem Malvern Mastersizer ermittelt.

35

Der Aluminiumsilikatgehalt des Sinterpulvers (SP) wurde gravimetrisch nach Veraschung ermittelt.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 6a und 6b wiedergegeben.

Tabelle 5

Beispiel	(P2) [Gew.-%]	(P3) [Gew.-%]	(P4) [Gew.-%]	(B1) [Gew.-%]	(A3) [Gew.-%]	(A5) [Gew.-%]
V5	78,6	21	-	-	0,4	-
B5	68,2	21	-	10	0,5	0,3
B6	58,9	15,7	-	25	0,4	-
B7	47,0	12,6	-	40	0,4	-
V8	-	10	89,75	-	0,25	-
B9	-	7,5	66,95	25	0,25	0,3
B10	-	6,0	53,45	40	0,25	0,3

5

Tabelle 6a

Beispiel	Betrag der komplexen Viskosität bei 0,5 rad/s, 240 °C [Pas]	Verhältnis Viskosität nach Alterung zu vor Alterung	T _M [°C]	T _C [°C]	Sinterfenster W [K]	Sinterfenster W nach Alterung [K]
V5	659	2,0	217,0	170,8	26,9	27,1
B5	592	0,73	217,6	173,3	26,7	-
B6	959	0,68	217,3	177,9	24,3	22,1
B7	1974	1,1	217,5	177,1	24,7	22,3
V8	Kein Pulver in SLS-Qualität erhalten: Verklumpt nach Vermahlung					
B9	7184	1,1	193,1	150,7	26,0	-
B10	12572	2,2	193,4	150,9	26,5	33,7

10 T_M [°C] Temperatur Aufschmelzpeak, T_C [°C] Temperatur Kristallisationspeak, jeweils bestimmt mittels DSC.

Tabelle 6b

Bei- spiel	Schüttdich- te [kg/m ³]	Stampf- dichte [kg/m ³]	Hausner Faktor	d10 [µm]	d50 [µm]	d90 [µm]	Aluminium- silikatgehalt [Gew-%]
V5	0,51	0,64	1,25	35,0	65,0	111,7	0
B5	-	-	-	15	43	83	10
B6	0,47	0,62	1,31	37,0	63,9	106,4	24,9
B7	0,54	0,69	1,28	36,9	63,0	104,7	38,0
V8	Kein Pulver in SLS-Qualität erhalten: Verklumpt nach Vermahlung						
B9	0,53	0,67	1,26	38,3	67,3	114,4	25,6
B10	0,55	0,68	1,24	42,6	67,2	105,2	40,7

Herstellung von Zugstäben

5

Aus den Sinterpulvern V5, B5, B6, B7, V8, B9 und B10 wurden Zugstäbe hergestellt.

Das Sinterpulver wurde mit einer Schichtdicke von 0,1 mm in den Bauraum mit der in
Tabelle 7 angegebenen Bauraumtemperatur eingebracht. Anschließend wurde das
10 Sinterpulver mit einem Laser mit der in Tabelle 7 angegebenen Laserleistung und dem
angegebenen Punktabstand belichtet, wobei die Geschwindigkeit des Lasers über die
Probe beim Belichten bei 5 m/s lag. Der Punktabstand wird auch als Laserabstand
oder als Spurabstand bezeichnet. Beim selektiven Lasersintern erfolgt das Scannen
üblicherweise in Streifen. Der Punktabstand gibt den Abstand zwischen den Mitten der
15 Streifen, also zwischen den beiden Zentren des Laserstrahls zweier Streifen an.

Tabelle 7

Beispiel	Temperatur [°C]	Laserleistung [W]	Lasergeschwindigkeit [m/s]	Punktabstand [mm]
V5	198	25	5	0,2
B5	207	35	12,5	0,2
B6	200	25	5	0,2
B7	200	25	5	0,2
V8	Kein Pulver erhalten, deshalb keine Prüfkörper gesintert			
B9	176	25	5	0,2
B10	182	25	5	0,2

20

Anschließend wurden die Eigenschaften der erhaltenen Zugstäbe (Sinterstäbe) bestimmt. Die Prüfung der erhaltenen Zugstäbe (Sinterstäbe) erfolgte im trockenen Zustand nach Trocknung bei 80 °C für 336 h im Vakuum. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 gezeigt. Ferner wurden Charpy-Stäbe hergestellt, die ebenfalls trocken geprüft wurden (nach ISO179-2/1eU: 1997 + Amd.1:2011).

Die Zugfestigkeit, das Zug-E-Modul und die Bruchdehnung wurden gemäß ISO 527-1:2012 bestimmt.

- 10 Die Wärmeformbeständigkeitstemperatur (heat deflection temperature, HDT) wurde gemäß ISO 75-2 : 2013 ermittelt, wobei sowohl Methode A mit einer Randfaserspannung von 1,8 N/mm² als auch Methode B mit einer Randfaserspannung von 0,45 N/mm² verwendet wurde.
- 15 Die Prozessfähigkeit des Sinterpulvers und der Verzug der Sinterstäbe wurden qualitativ nach der in Tabelle 8 angegebenen Skala bewertet.

Tabelle 8

20

Note	Verzug Biegestab aus SLS	Prozessfähigkeit in SLS
1	Sehr gering, ebene Bauteile	Sehr gut
2	Gering	Gut
3	Mittel	Mittel
4	Ausgeprägt	Ausreichend
5	Stark	Ungenügend

Tabelle 9

Beispiel	Charpy Schlagzähigkeit, ungekerbt [kJ/m ²]	Charpy Schlagzähigkeit, gekerbt [kJ/m ²]	Zugfestigkeit [MPa]	Zug-E-Modul [MPa]	Bruchdehnung [%]	HDT A [°C]	HDT B [°C]	Verzug Biegestab aus SLS, [Note]	Prozessfähigkeit in SLS [Note]
V5	4,9	1,5	56,7	3660	1,7	94,4	150,4	3	2
B5	-	-	70,4	4090	2,0	100,1	185,3	3	2
B6	8,7	1,8	80,0	5300	2,0	112,5	203,9	3	3

30

B7	10,3	3,2	88,0	7093	1,8	116,8	210,2	2	2
V8	Kein Pulver erhalten, deshalb keine Prüfkörper gesintert								
B9	14,9	3,1	74,2	4200	3,9	93	182	2	2
B10		2,7	69,6	5040	2,0	110,3	176	1	2

Es ist zu erkennen, dass die aus den erfindungsgemäßen Sinterpulvern hergestellten Formkörper einen geringen Verzug aufweisen und sich das erfindungsgemäße Sinterpulver daher gut im selektiven Lasersinterverfahren einsetzen lässt.

5

Weiterhin sind signifikante Vorteile der mechanischen Eigenschaften zu erkennen, wie z.B. erhöhte Wärmeformbeständigkeit sowie Zugfestigkeit und E-Modul. Überraschenderweise wird sogar eine erhöhte Bruchdehnung sowie eine erhöhte Schlagzähigkeit (gekerbt und ungekerbt) beobachtet (B6 und B7).

10

B9 und B10 zeigen im Vergleich zu V8, dass Aluminiumsilikat zu einer besseren Vermahlbarkeit und verbesserten mechanischen Eigenschaften des Sinterpulvers führt, das auf niederschmelzenden PA6-Copolymeren basiert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers durch selektives Lasersintern eines Sinterpulvers (SP), dadurch gekennzeichnet, dass das Sinterpulver (SP) mindestens ein Polyamid (P) und im Bereich von 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Aluminiumsilicats enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP), wobei das mindestens eine Aluminiumsilicat einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 μm aufweist.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Polyamid (P) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus PA 4, PA 6, PA 7, PA 8, PA 9, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, PA 613, PA 1212, PA 1313, PA 6T, PA MXD6, PA 6I, PA 6-3-T, PA 6/6T, PA 6/66, PA 66/6, PA 6/12, PA 66/6/610, PA 6I/6T, PA PACM 12, PA 6I/6T/PACM, PA 12/MACMI, PA 12/MACMT, PA PDA-T und Copolyamiden aus zwei oder mehreren der vorstehend genannten Polyamide.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Polyamid (P) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus PA 12, PA 6, PA 66, PA 6/66, PA 66/6 und PA 610.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Aluminiumsilicat einen D10-Wert im Bereich von 0,5 bis 1,5 μm , einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 μm und einen D90-Wert im Bereich von 8 bis 15 μm aufweist.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Aluminiumsilicat ein calciniertes Schichtsilicat ist.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Aluminiumsilicat aminofunktionalisiert ist.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Aluminiumsilicat Kaolin ist.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Sinterpulver (SP) zusätzlich im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens

eines Additivs (A) enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP).

- 5 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Additiv (A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Antinukleierungsmitteln, Stabilisatoren, Endgruppenfunktionalisierern und Farbstoffen.
- 10 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Polyamid (P) das mindestens eine Aluminiumsilikat enthält, wobei das Polyamid (P) die kontinuierliche Phase und das mindestens eine Aluminiumsilikat die disperse Phase bildet und wobei das mindestens eine Aluminiumsilikat einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 μm aufweist.
- 15 11. Verfahren zur Herstellung eines Sinterpulvers (SP) umfassend die folgenden Schritte:
- 20 i) Mischen mindestens eines Polyamids (P) mit mindestens einem Aluminiumsilikat sowie gegebenenfalls mindestens einem Additiv (A), wobei das mindestens eine Aluminiumsilikat einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 μm aufweist, unter Erhalt einer Mischung, die mindestens ein Polyamid (P), mindestens ein Aluminiumsilikat und gegebenenfalls mindestens ein weiteres Additiv (A) enthält, wobei das mindestens eine Aluminiumsilikat einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 μm aufweist,
- 25 ii) Mahlen der in Schritt i) erhaltenen Mischung, unter Erhalt des Sinterpulvers (SP).
- 30 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt ii) die folgenden Schritte umfasst:
- 35 iia) Mahlen der in Schritt i) erhaltenen Mischung, unter Erhalt eines Polyamidpulvers,
- ii) Mischen des in Schritt iia) erhaltenen Polyamidpulvers mit einer Rieselhilfe, unter Erhalt des Sinterpulvers (SP).
13. Sinterpulver (SP) erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11.
- 40 14. Sinterpulver (SP), dadurch gekennzeichnet, dass das Sinterpulver (SP) mindestens ein Polyamid (P) und im Bereich von 10 bis 50 Gew.-% mindestens

- 5 eines Aluminiumsilikats enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP), wobei das mindestens eine Aluminiumsilikat einen D50-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 μm aufweist, wobei das mindestens eine Polyamid (P) das mindestens eine Aluminiumsilikat enthält und wobei das mindestens eine Polyamid (P) die kontinuierliche Phase und das mindestens eine Aluminiumsilikat die disperse Phase bildet.
15. Formkörper erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

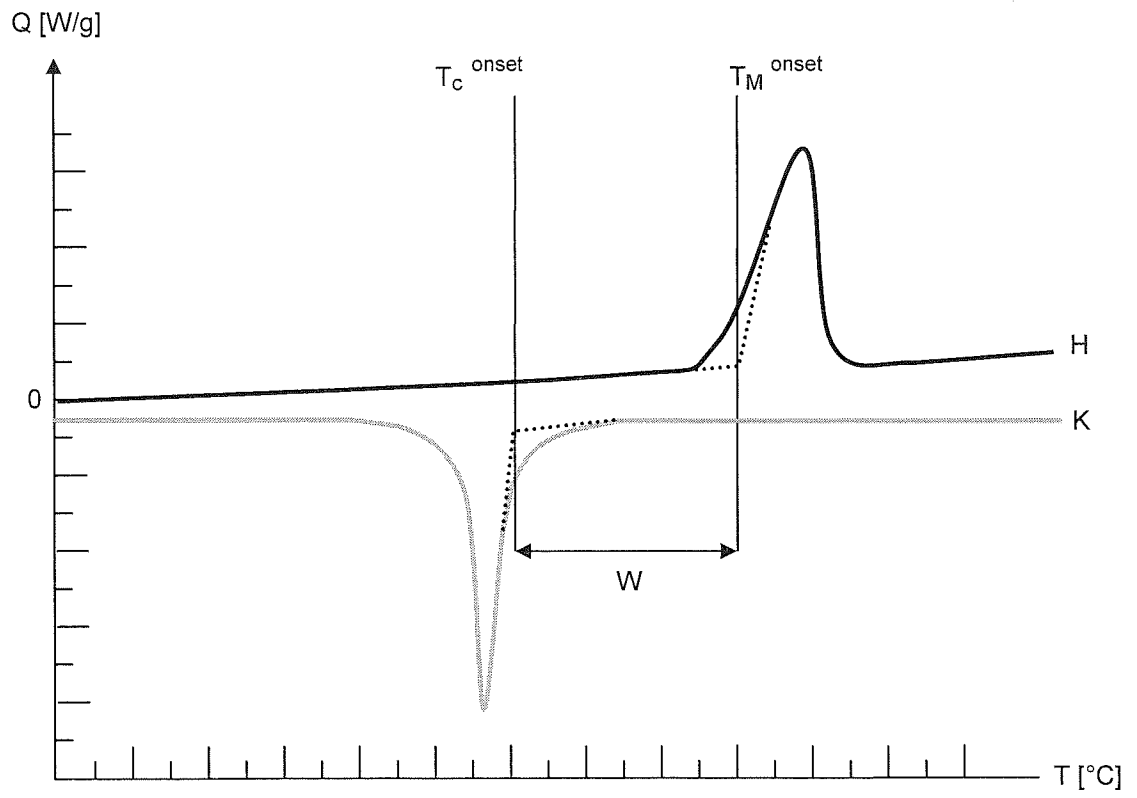


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/053481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B29C67/00 C08L77/02 C08L77/06
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B29C C08L
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J H Koo ET AL: "POLYAMIDE NANOCOMPOSITES FOR SELECTIVE LASER SINTERING" In: "POLYAMIDE NANOCOMPOSITES FOR SELECTIVE LASER SINTERING", 31 January 2006 (2006-01-31), XP055291856, DOI: 10.2514/6.2015-1353, page 397; examples 5,9; table 1	1-10
Y	SLS Processing; page 406 point 7; page 407 Abschnitt 3.3; page 402 - page 403 -/--	7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search 9 May 2017	Date of mailing of the international search report 17/05/2017
-------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Wohnhaas, Christian
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/053481

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	<p>& Songhan: "BYK Cloisite 30B Nanoclay Category : Other Engineering Material , Additive/Filler for Polymer , Polymer", 3 3 January 2016 (2016-01-03), XP055292075, Retrieved from the Internet: URL:http://www.lookpolymers.com/pdf/BYK-C1 oisite-30B-Nanoclay.pdf [retrieved on 2016-07-28]</p>	
Y	<p>----- ANSARI D M ET AL: "Correlation of mechanical properties of clay filled polyamide mouldings with chromatographically measured surface energies", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 45, no. 11, 1 May 2004 (2004-05-01), pages 3663-3670, XP004506671, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/J.POLYMER.2004.03.045 abstract</p>	7
X	<p>----- PRASHANT K. JAIN ET AL: "Selective laser sintering of clay-reinforced polyamide", POLYMER COMPOSITES, 30 March 2009 (2009-03-30), pages NA-NA, XP055291846, US ISSN: 0272-8397, DOI: 10.1002/pc.20854</p>	1-6,8-15
Y	<p>Absatz "Powder mixing" und Absatz "Fabrication of Tensile Test Specimens"; page 735 - page 738 -----</p>	7

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B29C67/00 C08L77/02 C08L77/06 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B29C C08L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	J H Koo ET AL: "POLYAMIDE NANOCOMPOSITES FOR SELECTIVE LASER SINTERING" In: "POLYAMIDE NANOCOMPOSITES FOR SELECTIVE LASER SINTERING", 31. Januar 2006 (2006-01-31), XP055291856, DOI: 10.2514/6.2015-1353,	1-10
Y	Seite 397; Beispiele 5,9; Tabelle 1 SLS Processing; Seite 406 point 7; Seite 407 Abschnitt 3.3; Seite 402 - Seite 403 -/--	7
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
9. Mai 2017	17/05/2017	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Wohnhaas, Christian	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	<p>& Songhan: "BYK Cloisite 30B Nanoclay Category : Other Engineering Material , Additive/Filler for Polymer , Polymer", 3. Januar 2016 (2016-01-03), XP055292075, Gefunden im Internet: URL:http://www.lookpolymers.com/pdf/BYK-Cloisite-30B-Nanoclay.pdf [gefunden am 2016-07-28]</p>	
Y	<p>-----</p> <p>ANSARI D M ET AL: "Correlation of mechanical properties of clay filled polyamide mouldings with chromatographically measured surface energies", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, Bd. 45, Nr. 11, 1. Mai 2004 (2004-05-01), Seiten 3663-3670, XP004506671, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/J.POLYMER.2004.03.045 Zusammenfassung</p>	7
X	<p>-----</p> <p>PRASHANT K. JAIN ET AL: "Selective laser sintering of clay-reinforced polyamide", POLYMER COMPOSITES, 30. März 2009 (2009-03-30), Seiten NA-NA, XP055291846, US ISSN: 0272-8397, DOI: 10.1002/pc.20854</p>	1-6,8-15
Y	<p>Absatz "Powder mixing" und Absatz "Fabrication of Tensile Test Specimens"; Seite 735 - Seite 738</p> <p>-----</p>	7