

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 816 066**

51 Int. Cl.:

B29C 64/165 (2007.01)

B33Y 70/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2017 PCT/EP2017/057909**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.10.2017 WO17178270**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2017 E 17714248 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 3442783**

54 Título: **Polímero en emulsión en fase blanda desecado por pulverización para el relleno de cuñas en capas de polímero perlado en el procedimiento de chorro de aglutinante**

30 Prioridad:

12.04.2016 EP 16164854

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

31.03.2021

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**POPPE, DIRK;
FRUTH, ANDREA;
BERNHARDT, STEFAN y
WIEBER, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 816 066 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

Polímero en emulsión en fase blanda desecado por pulverización para el relleno de cuñas en capas de polímero perlado en el procedimiento de chorro de aglutinante

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo técnico de la impresión 3D, en especial en forma del procedimiento de chorro de aglutinante, en el que las partículas se pegan en un lecho pulverulento por medio de un pegamento impreso para dar un objeto tridimensional. En el caso de las partículas se puede tratar de materiales inorgánicos, como por ejemplo arena o un polvo metálico, o partículas poliméricas, como por ejemplo polimetacrilatos o poliamidas. A tal efecto, los polimetacrilatos se pueden presentar, a modo de ejemplo, como polímeros en suspensión, los denominados
10 polímeros perlados. En este caso, la presente invención se refiere en especial a mezclas de polímeros en emulsión y suspensión como polvo para la impresión 3D, que se diferencian del estado de la técnica en que los polímeros en emulsión se secaron por pulverización o se precipitaron en presencia de un polímero en suspensión. De este modo se producen polvos con una densidad aparente que es más elevada que en el caso de polímeros en suspensión puros. De este modo, las ventajas de una disolución rápida en contacto con el agente aglutinante impreso y un aumento de
15 la viscosidad resultante de este modo, o bien una mayor cantidad de agente aglutinante aplicable en menor tiempo, se combinan con las ventajas de una densidad aparente más elevada y con ella un menor volumen de agente aglutinante que se debe emplear. Una gran ventaja de este procedimiento es que se forma además un producto con poca deformación.

Estado de la técnica

20 El chorro de aglutinante es un proceso de producción aditivo que es conocido también bajo el concepto impresión pulverulenta por chorro de tinta 3D, que describe bien el procedimiento. En este procedimiento se aplica un agente aglutinante líquido, a modo de ejemplo por medio de un cabezal de impresión de chorro de tinta comercial, sobre una capa de polvo, y de este modo se consigue unir selectivamente una parte de esta capa de polvo. Mediante la aplicación de nuevas capas de polvo, que se efectúa en alternancia con esta aplicación, se forma en último término un producto
25 tridimensional. En el caso de chorro de aglutinante se pueden emplear diversos materiales como agente aglutinante y como material pulverulento. Como materiales pulverulentos son apropiadas, a modo de ejemplo, partículas poliméricas, arena, partículas cerámicas o polvos metálicos con un diámetro respectivo entre 10 y escasamente 100 µm. En el caso de empleo de arena se suprime casi siempre una elaboración posterior del objeto acabado. En otros materiales, como por ejemplo los polvos poliméricos como, entre otros, PMMA, puede ser necesario un endurecimiento, una sinterización y/o una infiltración posterior del objeto. No obstante, tal elaboración posterior no es
30 realmente deseable, ya que requiere mucho tiempo, o bien coste, y puede conducir a una influencia negativa de la estabilidad dimensional debido a una contracción que se produce frecuentemente.

La aplicación de agente aglutinante se efectúa generalmente de manera análoga a la impresión en papel bidimensional convencional. Son ejemplos de sistemas aglutinantes monómeros vinílicos líquidos, que se endurecen por medio de
35 los peróxidos contenidos en el material pulverulento. De manera alternativa o adicional, el material pulverulento contiene un catalizador que acelera el endurecimiento, o bien lo posibilita solo a la temperatura ambiental. Las aminas, en especial aminas terciarias, representan ejemplos de tal catalizador para resinas, o bien monómeros de acrilato, con peróxidos como iniciador.

Frente a otros procedimientos de impresión 3D como FDM o SLS, que se basan en una fusión o soldadura del material que forma el producto, el chorro de aglutinante tiene grandes ventajas. De este modo, este procedimiento es el más
40 apropiado de todos los procedimientos conocidos para realizar directamente objetos de color sin coloración posterior. En especial, este procedimiento también es apropiado para producir objetos especialmente grandes. De este modo se describen productos hasta el tamaño de una habitación. Además, otros procedimientos requieren también mucho tiempo respecto al proceso de impresión total hasta el objeto acabado. Aparte de la elaboración posterior, necesaria eventualmente, el chorro de aglutinante se puede considerar especialmente eficiente en tiempo en comparación con los demás procedimientos. Además, frente a otros procedimientos, el chorro de aglutinante tiene la gran ventaja de efectuarse sin alimentación de calor. En procedimientos que se efectúan por medio de fusión o soldadura, debido a esta entrada de calor irregular se producen tensiones en el producto, que se deben disolver casi siempre en pasos sucesivos como un tratamiento térmico posterior, que significan un gasto de tiempo y coste adicional.

50 En el chorro de aglutinante es desfavorable la porosidad del producto debida al procedimiento. De este modo, para objetos impresos por medio de chorro de aglutinante se obtienen solo resistencias a la tracción que son aproximadamente 20 veces más reducidas que en las piezas moldeadas por inyección a partir de un material comparable. Debido a este inconveniente, hasta la fecha el procedimiento de chorro de aglutinante se emplea predominantemente para la producción de piezas decorativas o para el conformado de moldes de arena. La porosidad

5 resulta sobre todo del hecho de que, en procedimientos de impresión conocidos, solo una parte de cavidades entre las partículas se puede rellenar con el agente aglutinante. Esto resulta forzosamente de la baja viscosidad del agente aglutinante líquido impreso. Si se aplicara más, este fluiría directamente en partículas adyacentes, o bien cavidades entre las partículas (las denominadas cuñas) antes y también durante el endurecimiento. Esto conduce a su vez a una imagen impresa inexacta, sucia, o bien a una baja exactitud de superficie en el objeto acabado.

10 J. Presser describe en su disertación "Neue Komponenten für das generative Fertigungsverfahren des 3D-Drucks" (TU Darmstadt, 2012) el empleo de polímeros en emulsión precipitados como polvo para el procedimiento de chorro de aglutinante. A tal efecto, estos polímeros en emulsión rellenan parcialmente los espacios intermedios entre las verdaderas partículas, y de este modo conducen a una reducción de la porosidad. La elaboración a través de coagulación, secado y tamizado conduce a partículas secundarias no redondas de distribución de tamaños irregular. Además se ha mostrado que los polímeros en emulsión empleados de este modo apenas aumentan la densidad aparente y no tienen una influencia significativa en relación con la estabilidad del objeto impreso.

Tarea

15 La tarea que motiva la presente invención era acelerar el procedimiento de chorro de aglutinante siendo posible imprimir partículas de material sintético sin que se deba efectuar un tratamiento posterior prolongado del producto.

Además, era una tarea mejorar la estabilidad mecánica de productos de un procedimiento de chorro de aglutinante, en especial aquellos a base de un polvo polimérico, en especial de un polvo de PMMA, de modo que se pudieran emplear estos como piezas funcionales.

20 En este contexto, la tarea era en especial realizar piezas moldeadas que presentaran al menos 50 % de la resistencia a la tracción de una pieza moldeada por inyección análoga. En este caso, "análogo" significa, a modo de ejemplo, que un cuerpo de moldeo de PMMA moldeado por inyección se compara con un producto de chorro de aglutinante a base de un polvo de PMMA.

De la descripción, de los ejemplos o de las reivindicaciones de la presente solicitud, o bien del contexto total de la misma, pueden resultar otras tareas no citadas explícitamente.

25 Solución

Sorprendentemente, estas tareas se solucionan por medio de un nuevo procedimiento para la producción de objetos tridimensionales a partir de un lecho pulverulento por medio de un procedimiento de chorro de aglutinante. En este procedimiento se forma un objeto tridimensional mediante repetición múltiple de los pasos de procedimiento a) y b). En el caso del paso de procedimiento a) se trata de la aplicación de una capa de polvo sobre la superficie. Según la invención, el lecho de polvo presenta al menos dos tipos de partículas diferentes en este caso. La primera partícula, en cuyo caso se trata generalmente de una partícula polimérica, presenta una mediana de diámetro entre 10 y 500 μm , mientras que la segunda partícula está caracterizada por que en su caso se trata de polímeros en emulsión coagulados con una mediana de diámetro secundario entre 0,5 y 80 μm . En el caso del paso de procedimiento b), seguidamente en alternancia con el paso de procedimiento a), se trata de la aplicación selectiva de un agente aglutinante y el espesado subsiguiente o simultáneo de este agente aglutinante en el lecho pulverulento mediante hinchamiento del polvo y/o endurecimiento.

40 En este caso es preferente una variante de este procedimiento, en la que, en el caso de los polímeros en emulsión coagulados, se trata del producto desecado por pulverización de una polimerización en emulsión. En este caso, estos polímeros en emulsión presentan una mediana de diámetro primario entre 100 y 800 nm. Además, en este caso es preferente que los polímeros en emulsión desecados por pulverización y coagulados se mezclen con las primeras partículas. El diámetro secundario de los polímeros en emulsión coagulados presenta preferentemente una mediana de diámetro entre 20 y 80 μm . El secado por pulverización de un polímero en emulsión conduce a aglomerados. Sorprendentemente, en el mezclado bajo partículas en suspensión de PMMA, ahora se observó un aumento de la densidad aparente. Esto se puede explicar al observarse en parte que una parte relevante del polímero en emulsión se encuentra en las cuñas de la empaquetadura de partículas en suspensión.

Alternativamente a los polímeros en emulsión desecados por pulverización coagulados, también se pueden emplear polímeros en emulsión liofilizados coagulados.

50 Alternativamente a los polímeros en emulsión coagulados mediante liofilizado y desecados por pulverización es preferente una tercera variante de procedimiento, en la que, en el caso de los polímeros en emulsión coagulados, se trata de partículas que se encuentran completa o parcialmente coaguladas sobre la superficie de las primeras partículas. Tales partículas se obtienen, a modo de ejemplo, mediante una precipitación de la emulsión de la

polimerización tras adición de las primeras partículas a esta emulsión y subsiguiente filtración y secado de la combinación de partículas precipitada de este modo. De modo especialmente preferente, la precipitación se favorece mediante adición de adyuvantes de coagulación apropiados y/o mediante la modificación del valor de pH de la emulsión. El diámetro secundario de los polímeros en emulsión coagulados presenta preferentemente una mediana de diámetro entre 1 y 5 μm . En el caso de una precipitación de un polímero en emulsión en presencia de un polímero en suspensión, este se coagula preferentemente sobre la superficie del polímero en suspensión. De ello resultan sorprendentemente densidades aparentes no inferiores, sino comparables o incluso superiores, que en el caso de los polímeros en suspensión puros. Además se determinó sorprendentemente que, incluso en el caso de una densidad aparente comparable de los lechos pulverulentos empleados en el procedimiento según la invención para los polímeros en emulsión puros, tras impregnación con el agente aglutinante se obtienen cuerpos moldeados con menor porosidad y estabilidad mecánica más elevada. Esto se explica por medio de un aumento de la superficie de polvo y provoca que se pueda aplicar más agente aglutinante sobre una capa de polvo antes de que este fluya – de modo no deseado – en capas subyacentes de lecho pulverulento.

Además, en el procedimiento, en el caso de la primera partícula se trata preferentemente de una partícula polimérica que contiene un iniciador apropiado para el endurecimiento del agente aglutinante o un catalizador o acelerador que acelera el endurecimiento. En el caso de los citados iniciadores se puede tratar, a modo de ejemplo, de los peróxidos o iniciadores azoicos conocidos generalmente por el especialista. En el caso de los aceleradores se trata, a modo de ejemplo, de compuestos que, en combinación con un iniciador que presenta a su vez una temperatura de descomposición relativamente elevada por sí mismo, reducen la temperatura de descomposición de este iniciador. Esto posibilita que se inicie el endurecimiento ya a la temperatura ambiental en la impresora o en un paso de temperado hasta a 50°C. En el caso de un iniciador que se descompone a alta velocidad, a tal efecto serían apropiadas, por ejemplo, aminas secundarias o terciarias, generalmente aromáticas. Los citados catalizadores pueden tener un efecto activante correspondiente o similar. No obstante, la composición exacta del sistema iniciador es generalmente fácil de seleccionar por el especialista. De modo especialmente preferente, en el caso de las primeras partículas, o bien de las partículas poliméricas, se trata de polímeros en suspensión de PMMA con una mediana de diámetro entre 25 y 150 μm , preferentemente entre 30 y 120 μm , y de modo especialmente preferente entre 35 y 100 μm .

De manera alternativa, adicional o complementaria, la segunda partícula puede contener un iniciador apropiado para el endurecimiento del agente aglutinante o un catalizador o acelerador que acelera el endurecimiento. Adicionalmente, en este caso significa que se puede tratar del mismo o de un compuesto similar, como por ejemplo otro iniciador, como en el caso de las primeras partículas. De manera complementaria significa a su vez, a modo de ejemplo, que la primera partícula contiene un iniciador y la segunda partícula contiene un acelerador, que entran en contacto entre sí solo mediante el respectivo hinchamiento con el agente aglutinante, y solo de este modo inician una reacción de endurecimiento.

En el procedimiento según la invención, en el caso de las segundas partículas se trata preferentemente de polímeros en emulsión basados en acrilato, que presentan una temperatura de transición vítrea que se sitúa al menos 20°C, preferentemente al menos 40°C por debajo de la temperatura de transición vítrea de la primera partícula. Todas las temperaturas de transición vítrea se determinan por medio de DSC en este caso. El especialista sabe que la DSC no es suficientemente concluyente cuando, tras un primer ciclo de calentamiento hasta una temperatura que se sitúa como mínimo 25°C por encima de la máxima temperatura de transición vítrea, o bien fusión, pero al menos 20°C por debajo de la mínima temperatura de descomposición de un material, la muestra de material se mantiene durante al menos 2 minutos a esta temperatura. Después se enfría de nuevo a una temperatura que se sitúa al menos 20°C por debajo de la mínima temperatura de transición vítrea o fusión a determinar, debiendo ascender la tasa de enfriamiento como máximo a 20°C / min, preferentemente como máximo 10°C / min. Tras un tiempo de espera adicional de algunos minutos se efectúa entonces la verdadera medición, en la que se calienta la muestra con una tasa de calentamiento generalmente de 10°C / min o menor hasta al menos 20°C por encima de la máxima temperatura de fusión o transición vítrea. Las respectivas temperaturas límite máximas y mínimas se pueden determinar previamente de manera aproximada en medidas previas sencillas con una muestra separada.

Independientemente de la forma de realización, la proporción ponderal de polímero en emulsión respecto a polímero en suspensión se sitúa preferentemente entre 0,1 a 9,9 y 2 a 8, preferentemente entre 0,2 a 9,8 y 1 a 9.

Mediante este procedimiento según la invención, en el que se emplean mezclas de polímeros en emulsión y suspensión como polvo para la impresión 3D, se producen polvos con una densidad aparente comparable a la de polímeros en suspensión. En este caso, incluso es posible obtener densidades aparentes más elevadas que las conocidas por el estado de la técnica. Frente a mezclas simples de polímeros en suspensión y emulsión, mediante la elaboración como polímeros en emulsión desecados por pulverización, o mediante la precipitación de estos en presencia de un polímero en suspensión, se pueden aumentar adicionalmente las densidades aparentes de manera sorprendente. De este modo se realizan otras ventajas para el procedimiento de impresión 3D con chorro de aglutinante frente al estado de la técnica, que consisten, a modo de ejemplo, en una disolución más rápida de las

primeras partículas y/o de las segundas en contacto con el agente aglutinante impreso. De este modo, por ejemplo se produce un aumento de viscosidad más rápido y se puede aplicar en un tiempo más corto, así como en total más agente aglutinante. De este modo, por ejemplo es realizable una imagen impresa de resolución mejor en suma, con una mejor apariencia de la superficie.

- 5 Además, mediante el procedimiento según la invención se producen las ventajas adicionales de una densidad aparente más elevada en suma y de este modo un menor volumen que se debe rellenar con un agente aglutinante, lo que conduce a su vez a una deformación reducida en el objeto impreso.

10 Además, mediante un mejor relleno de las cavidades, ahora menores, es decir, de la cuña entre las partículas de polímero en el lecho pulverulento, se produce una mejor estabilidad mecánica del objeto impreso. Además es especialmente ventajoso que estas ventajas se produzcan combinadas en su totalidad.

Además es ventajoso que ambos métodos de elaboración se puedan aplicar a escala industrial.

15 De un procedimiento alternativo, pero no según la invención, en el que se mezclan polímeros en suspensión con polímeros en emulsión simples, que no están coagulados, resulta una densidad aparente reducida frente a las dos variantes presentes de procedimiento según la invención, lo que es desfavorable para el proceso de impresión. De este modo, la impresión en tal lecho pulverulento conduce a productos con una deformación más significativa, una porosidad más elevada y una menor estabilidad mecánica. Mediante mezclado, por ejemplo, con partículas en suspensión de PMMA con una mediana de diámetro de aproximadamente 60 μm , se pudo aumentar ligeramente la densidad aparente, pero esta se situaba aún por debajo de la del polímero en suspensión puro. Otro inconveniente de tal procedimiento es además que la elaboración del polímero en emulsión no coagulado es muy costosa.

20 A continuación se muestran de manera ejemplar un par de posibilidades de realización de la presente invención, sin que estas se deban entender como limitación del procedimiento según la invención. Son solo ejemplos que, además de muchas otras posibilidades de configuración alternativas, posibilitan una realización efectiva del procedimiento según la invención.

25 Como polímeros en suspensión sirven, a modo de ejemplo, materiales pulverulentos producidos mediante polimerización radicalaria en presencia de agua con una mediana promedio en volumen de diámetro de partícula (d_{50}) entre 35 y 100 μm , en especial preferentemente entre 30 y 80 μm , de modo muy especialmente preferente entre 35 y 60 μm . En el caso de los polímeros en suspensión se trata preferentemente de copolímeros de PMMA o MMA. A tal efecto, los comonomeros se pueden seleccionar, a modo de ejemplo, a partir del grupo de acrilatos, metacrilatos y estireno.

30 Los polímeros en emulsión se obtienen, por ejemplo, a partir de dispersiones producidas mediante polimerización radicalaria en presencia de agua. En este caso, la precipitación de la segunda forma de realización según la invención de la presente invención se efectúa, a modo de ejemplo, mediante adición de adyuvantes de coagulación apropiados o mediante modificación del valor de pH. En el caso de la polimerización en emulsión se trata preferentemente de copolímeros de PMMA o MMA. A tal efecto, los comonomeros se pueden seleccionar también aquí, a modo de
35 ejemplo, a partir del grupo de acrilatos, metacrilatos y estireno.

40 Se ha demostrado especialmente que la composición de las partículas en emulsión conduce a una temperatura de transición vítrea que se sitúa claramente por debajo de la de partículas en suspensión, preferentemente al menos 20°C por debajo, de modo especialmente preferente al menos 40°C por debajo. De este modo se produce una disolución de partículas en emulsión especialmente rápida, que conduce a un rápido aumento de viscosidad del agente aglutinante, lo que impide a su vez una inundación de capas pulverulentas más profundas en el lecho pulverulento, que no se deben imprimir.

45 Para la ilustración más extensa de la segunda forma de realización de una precipitación de polímeros en emulsión en presencia de un polímero en suspensión (SP) cabe señalar que se ha mostrado conveniente, a modo de ejemplo, una proporción de aproximadamente 2,5 % en peso de polímero en emulsión respecto a aproximadamente 97,5 % en peso de polímero en suspensión.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la producción de objetos tridimensionales a partir de un lecho pulverulento por medio de un procedimiento de chorro de aglutinante mediante repetición múltiple de los pasos de procedimiento a) aplicación de una capa pulverulenta sobre la superficie, presentando el lecho pulverulento al menos dos tipos de partículas diferentes, presentando la primera partícula una mediana de diámetro entre 10 y 500 μm , caracterizado por que, en el caso de la segunda partícula, se trata de polímeros en emulsión coagulados con una mediana de diámetro secundario entre 0,5 y 80 μm , y b) aplicación selectiva de un agente aglutinante y espesado subsiguiente o simultáneo de este agente aglutinante en el lecho pulverulento mediante hinchamiento del polvo y/o endurecimiento.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, en el caso de los polímeros en emulsión coagulados, se trata del producto desecado por pulverización de una polimerización en emulsión, por que estos polímeros en emulsión presentan una mediana de diámetro primario entre 100 y 800 nm, y por que los polímeros en emulsión desecados por pulverización y coagulados se mezclan con las primeras partículas.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, en el caso de los polímeros en emulsión coagulados, se trata de partículas que se encuentran completa o parcialmente coaguladas sobre la superficie de las primeras partículas mediante una precipitación de la emulsión de la polimerización tras adición de las primeras partículas a esta emulsión y subsiguiente filtración y secado.
- 20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, en el caso de los polímeros en emulsión coagulados, se trata del producto liofilizado de una polimerización en emulsión, por que estos polímeros en emulsión presentan una mediana de diámetro primario entre 100 y 800 nm, y por que los polímeros en emulsión liofilizados y coagulados se mezclan con las primeras partículas.
- 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que, en el caso de la primera partícula, se trata de una partícula polimérica que contiene un iniciador apropiado para el endurecimiento del agente aglutinante o un catalizador o acelerador que acelera el endurecimiento.
- 25 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que, en el caso de la partícula polimérica, se trata de un polímero en suspensión de PMMA con un diámetro medio entre 30 y 120 μm .
- 7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que, en el caso de las segundas partículas, se trata de polímeros en emulsión basados en acrilato, que presentan una temperatura de transición vítrea, medida por medio de DSC, que se sitúa al menos 20°C, preferentemente al menos 40°C por debajo de la temperatura de transición vítrea de la primera partícula, determinada por medio de DSC.
- 30 8.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la precipitación se favorece mediante adición de agentes de coagulación apropiados y/o la modificación del valor de pH de la emulsión.
- 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la segunda partícula contiene un iniciador apropiado para el endurecimiento del agente aglutinante o un catalizador o acelerador que acelera el endurecimiento.
- 35 10.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que el diámetro secundario de los polímeros en emulsión coagulados presenta una mediana de diámetro entre 1 y 5 μm .
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 2 o 4, caracterizado por que el diámetro secundario de los polímeros en emulsión coagulados presenta una mediana de diámetro entre 20 y 80 μm .
- 40 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la proporción ponderal de polímero en emulsión respecto a polímero en suspensión se sitúa entre 0,1 a 9,9 y 2 a 8.
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que la proporción ponderal de polímero en emulsión respecto a polímero en suspensión se sitúa entre 0,2 a 9,8 y 1 a 9.