

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 840**

51 Int. Cl.:

B29C 67/00 (2007.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2015 PCT/EP2015/063916**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015 WO15197515**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2015 E 15730177 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 3157737**

54 Título: **Uso de polvos de poliuretano termoplásticos**

30 Prioridad:

23.06.2014 EP 14173556

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

22.11.2018

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (50.0%)

Kaiser-Wilhelm-Allee 60

51373 Leverkusen, DE y

LEHMANN & VOSS & CO. KG (50.0%)

72 Inventor/es:

HÄTTIG, JÜRGEN;

REICHERT, PETER y

RECHBERGER, MARCUS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 690 840 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

Uso de polvos de poliuretano termoplásticos

La presente invención se refiere al uso de polvos de poliuretano termoplásticos en procedimientos de fabricación aditivos a base de polvo para la producción de objetos termoplásticos.

5 De denominan procedimientos de fabricación aditivos aquellos procedimientos con los que se construyen objetos por capas. Por lo tanto, se diferencian claramente de otros procedimientos para la producción de objetos, tales como por ejemplo fresado, taladrado, mecanizado con desprendimiento de virutas. En los procedimientos mencionados en último lugar, se mecaniza un objeto de modo que este, mediante eliminación de material, obtiene su geometría final.

10 Los procedimientos de fabricación aditivos emplean diferentes materiales y técnicas de procedimiento, para construir objetos por capas. En el denominado modelado por deposición fundida (*Fused Deposition Modeling*) (FDM) por ejemplo se licua un hilo de plástico termoplástico y con ayuda de una tobera se deposita por capas sobre una plataforma de construcción móvil. Durante la solidificación se genera un objeto sólido. El control de la tobera y de la plataforma de construcción tiene lugar sobre la base de un dibujo de CAD del objeto. Si la geometría de estos objetos es compleja, por ejemplo con muescas geométricas, adicionalmente tienen que prestarse conjuntamente
15 materiales protectores y retirarse de nuevo tras el acabado del objeto.

Además de esto existen procedimientos de fabricación aditivos que emplean polvos termoplásticos para construir objetos por capas. En este sentido, a través de un denominado estratificador se aplican capas de polvo delgadas y a continuación por medio de una fuente de energía se funden de manera selectiva. El polvo circundante protege a este respecto la geometría del elemento constructivo. De esta manera la fabricación de geometrías complejas es más económica que en el caso del procedimiento de FDM descrito. Además, pueden disponerse o fabricarse distintos objetos estrechamente empaquetados en el denominado lecho de polvo. Debido a estas ventajas, los procedimientos de fabricación aditivos a base de polvo son considerados los procedimientos aditivos más económicos del mercado. Estos se usan por lo tanto principalmente por usuarios industriales.

20 Ejemplos de procedimientos de fabricación aditivos a base de polvo son la denominada sinterización por láser o la sinterización a alta velocidad (*High Speed Sintering*) (HSS). Se diferencian entre sí en el procedimiento para introducir la energía para la fusión selectiva en el plástico. En el procedimiento de sinterización por láser, el aporte de energía tiene lugar a través de un rayo láser dirigido. En el procedimiento denominado sinterización a alta velocidad (HSS) (documento EP 1648686 B) el aporte de energía tiene lugar a través de emisores de infrarrojos (IR) en combinación con un absorbedor de IR impreso selectivamente en el lecho de polvo. La denominada sinterización por calor selectiva (*Selective Heat Sintering*) (SHS™) emplea la unidad de presión de una termoimpresora convencional para fundir de manera selectiva polvos termoplásticos.

25 En particular, la sinterización por láser está establecida desde hace muchos años en la industria y se usa prioritariamente para la producción de objetos prototípicos. Si bien desde hace años esto ha sido informado por los medios, empresas y las instituciones de investigación que operan en este campo, en cambio no se ha impuesto en el mercado como procedimiento para la fabricación en serie de productos diseñados individualmente. Uno de los motivos esenciales de ello son los materiales disponibles y sus propiedades. A base de los polímeros que se emplean hoy en día en los procedimientos de fabricación aditivos a base de polvo, se generan objetos, cuyas propiedades mecánicas se diferencian fundamentalmente de la característica de los materiales tal como se conocen en otros procedimientos de procesamiento de plástico, tales como la fundición inyectada. En el procesamiento mediante los procedimientos de fabricación aditivos, los materiales termoplásticos empleados pierden su característica específica.

35 Poliamida 12 (PA12) es en la actualidad el material más empleado para procedimientos de fabricación aditivos a base de polvo, tales como por ejemplo la sinterización por láser. PA12 se caracteriza por una alta resistencia y tenacidad, cuando se procesa en el moldeo por inyección o mediante extrusión. Una PA12 comercialmente disponible muestra por ejemplo después de la fundición inyectada un alargamiento de rotura superior al 200 %. Los objetos de PA12, que se han producido con el procedimiento de sinterización por láser, muestran por el contrario alargamientos de rotura alrededor del 15 %. El elemento constructivo es quebradizo y por lo tanto ya no puede considerarse como elemento constructivo de PA12 típico. Esto mismo es válido para polipropileno (PP), que se oferta como polvo para la sinterización por láser. También este material se vuelve frágil y pierde con ello las propiedades viscoplásticas típicas de PP. Los motivos de ello pueden hallarse en la morfología de los polímeros.

40 Durante el proceso de fusión por medio de láser o IR y en particular durante el enfriamiento se genera una estructura interior irregular de los denominados polímeros parcialmente cristalinos (por ejemplo PA12 y PP). La estructura interna (morfología) de los polímeros parcialmente cristalinos está caracterizada en parte por un alto ordenamiento. Un cierto porcentaje de las cadenas de polímero forma, con el enfriamiento, estructuras cristalinas, estrechamente empaquetadas. Durante la fusión y el enfriamiento crecen los cristallitos de manera irregular en los límites de las partículas no fundidas por completo así como en los antiguos límites de grano de las partículas de polvo y en aditivos contenidos en el polvo. La irregularidad de la morfología así generada favorece, bajo carga mecánica, la generación de grietas. La porosidad residual que no debe evitarse en el procedimiento aditivo a base de polvo

promueve el crecimiento de grietas. Propiedades quebradizas de los elementos constructivos así generados son el resultado. Para explicar estos efectos se remite al European Polymer Journal 48 (2012), páginas 1611-1621.

5 También los polímeros elásticos empleados en la sinterización por láser a base de copolímeros de bloque muestran un perfil de propiedades atípico para los polímeros empleados, cuando se procesan como polvo con procedimientos de fabricación aditivos para dar objetos. En la sinterización por láser se emplean hoy en día elastómeros termoplásticos (TPE). Los objetos, que se producen a partir de los TPE disponibles hoy en día, presentan, después de la solidificación una elevada porosidad residual y la resistencia original del material de TPE no es medible en el objeto fabricado a partir del mismo. En la práctica, estos elementos constructivos porosos se infiltran por lo tanto posteriormente con polímeros líquidos, de endurecimiento, para ajustar el perfil de propiedades necesario. La resistencia y el alargamiento permanecen, a pesar de estas medidas adicionales, en un nivel bajo. La complejidad del procedimiento adicional lleva, junto a las propiedades mecánicas aún insuficientes, a una escasa rentabilidad de estos materiales.

10 Por lo tanto, era objetivo de la presente solicitud proporcionar agentes que, después de su procesamiento por medio de procedimientos de fabricación aditivos a base de polvo, proporcionan objetos que presentan propiedades mecánicas adecuadas.

15 Este objetivo pudo conseguirse mediante los agentes de acuerdo con la invención a partir de polvos de poliuretano termoplásticos y adyuvantes de flujo y el uso de estos agentes en procedimientos de fabricación aditivos a base de polvo para la producción de objetos termoplásticos.

20 Son objeto de la invención agentes en forma de polvo termoplásticos que contienen del 0,02 al 0,5 % en peso, con respecto a la cantidad total de agente, fluidificante y poliuretano termoplástico en forma de polvo (TPU en forma de polvo), presentando al menos el 90 % en peso del agente un diámetro de partícula inferior a 0,25 mm, preferentemente inferior a 0,2 mm, de manera especialmente preferente inferior a 0,15 mm y pudiendo obtenerse el poliuretano termoplástico a partir de la reacción de los componentes

a) al menos un diisocianato orgánico

25 b) al menos un compuesto que presenta grupos reactivos frente a grupos isocianato con un peso molecular promedio en número (Mn) de 500 g/mol a 6000 g/mol y una funcionalidad promedio en número de la totalidad de los componentes en b) de 1,8 a 2,5

30 c) al menos un agente de extensión de cadena con un peso molecular promedio en número (Mn) de 60 a 450 g/mol y una funcionalidad promedio en número de la totalidad de los agentes de extensión de cadena en c) de 1,8 a 2,5 en presencia de

d) dado el caso catalizadores

e) dado el caso adyuvantes y/o aditivos

f) dado el caso interruptores de cadena

35 caracterizado porque el poliuretano termoplástico presenta un intervalo de fusión (DSC, calorimetría diferencial de barrido; 2º calentamiento con velocidad de calentamiento 5 K/min) de 20 °C a 170 °C y tiene una dureza Shore A (DIN ISO 7619-1) de 50 a 95 y a una temperatura T presenta un índice de flujo en estado fundido (*melt volume rate* (MVR)) de acuerdo con la norma ISO 1133 de 5 a 15 cm³/10 min y una variación del MVR al aumentar 20 °C esta temperatura T inferior a 90 cm³/10 min, preferentemente inferior a 70 cm³/10 min, de manera especialmente preferente inferior a 50 cm³/10 min
40 para la producción de objetos en procedimientos de fabricación aditivos a base de polvo.

En la medición por DSC, el material se somete al siguiente ciclo de temperatura: 1 minuto a menos 60 °C, después calentamiento hasta 200 °C con 5 Kelvin/minuto, entonces enfriamiento hasta menos 60 °C con 5 Kelvin/minuto, entonces 1 minuto a menos 60 °C, entonces calentamiento hasta 200 °C con 5 Kelvin/minuto.

45 El polvo de poliuretano termoplástico presenta un comportamiento de fusión plano. El comportamiento de fusión se determina a través de la variación del MVR (*melt volume rate*) de acuerdo con la norma ISO 1133 a los 5 minutos de tiempo de precalentamiento y 10 kg en función de la temperatura. Un comportamiento de fusión se considera "plano" entonces cuando el MVR a una temperatura inicial T_x presenta un valor inicial de 5 a 15 cm³/10 min y mediante un aumento de temperatura de 20 °C hasta T_{x+20} no aumenta en más de 90 cm³/10 min.

50 Otro objeto de la invención es el uso de los agentes de acuerdo con la invención en procedimientos de fabricación aditivos a base de polvo para la producción de objetos termoplásticos.

Otro objeto de la invención son objetos termoplásticos producidos por medio de procedimientos de fabricación aditivos a base de polvo a partir de los agentes de acuerdo con la invención.

El agente termoplástico de acuerdo con la invención es adecuado para el procesamiento por medio de

procedimientos de fabricación aditivos a base de polvo, y los objetos producidos con ello presentan un elevado perfil de propiedades mecánicas. De este modo, por ejemplo la resistencia a la rotura de los objetos es de > 10 MPa con un alargamiento de rotura de > 400 %.

5 El perfil de propiedades de los objetos producidos con los agentes termoplásticos de acuerdo con la invención está caracterizado en particular por una alta resistencia con, al mismo tiempo, alto alargamiento y por lo tanto por una gran elasticidad y tenacidad. Procedimientos de fabricación aditivos a base de polvo, tales como por ejemplo la sinterización por láser o la sinterización de alta velocidad (HSS), pueden emplearse para el procesamiento de los agentes de acuerdo con la invención. El alto perfil de propiedades mecánicas se consigue sin etapas de tratamiento posterior adicionales. Los polvos de TPU empleados de acuerdo con la invención permiten por lo tanto la producción aditiva de objetos con propiedades mecánicas, tal como no podían conseguirse hasta el momento con estos procedimientos. Esto se consiguió sorprendentemente mediante los poliuretanos termoplásticos empleados de acuerdo con la invención que presentan un comportamiento de fusión plano.

15 La estructura química de los poliuretanos termoplásticos empleados (TPU) es en sí conocida y se describe por ejemplo en el documento EP-A 1068250. Se trata de sistemas multifase que se componen de copolímeros de bloque a base de uno o varios polioles de cadena larga y uno o varios compuestos reactivos con isocianato de cadena corta y distintos aditivos así como diisocianatos orgánicos.

20 El polvo de TPU se produce preferentemente mediante trituración mecánica de granulados, enfriándose muy fuertemente el granulado con nitrógeno líquido / aire líquido. Al menos el 90 % del polvo presentará un diámetro de partícula inferior a 0,25 mm, preferentemente inferior a 0,2 mm, de manera especialmente preferente inferior a 0,15 mm. En el polvo de TPU producido se añaden por ejemplo fluidificante que pueden obtenerse en el mercado, mediante lo cual se garantiza la no aglomeración del polvo de TPU.

Los TPU empleados se caracterizan por una dureza inferior a 95 Shore A y un bajo intervalo de fusión y un comportamiento de fusión plano.

25 El agente, debido a las propiedades mencionadas anteriormente del TPU puede procesarse ya a bajas temperaturas constructivas y, por ejemplo en las condiciones habituales en la sinterización por láser, lleva a piezas relativamente homogéneas con baja porosidad residual que se caracterizan por buenas propiedades mecánicas.

30 Los objetos de acuerdo con la invención, que se han producido por medio de procedimientos de fabricación aditivos a base de polvo a partir de los agentes de acuerdo con la invención, se caracterizan por una alta resistencia a la tracción con un gran alargamiento de rotura. Estas propiedades no pudieron alcanzarse hasta el momento con otros materiales por medio de fabricación aditiva. Esto incluye también aquellos materiales que se procesan con procedimientos de fabricación aditivos no a base de polvo para dar objetos.

Producción del poliuretano termoplástico (TPU)

35 Para la síntesis del TPU para la producción del agente de acuerdo con la invención se mencionan en detalle a modo de ejemplo como componente de isocianato en a): diisocianatos alifáticos tales como etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, diisocianatos cicloalifáticos tales como isoforondiisocianato, 1,4-ciclohexandiisocianato, 1-metil-2,4-ciclohexandiisocianato y 1-metil-2,6-ciclohexandiisocianato así como las mezclas isoméricas correspondientes, 4,4'-díciclohexilmetandiisocianato, 2,4'-díciclohexilmetandiisocianato y 2,2'-díciclohexilmetandiisocianato así como las mezclas isoméricas correspondientes, además diisocianatos aromáticos, tales como 2,4-toluilendiisocianato, mezclas de 2,4-toluilendiisocianato y 2,6-toluilendiisocianato. 4,4'-Difenilmetandiisocianato, 2,4'-difenilmetandiisocianato y 2,2'-difenilmetandiisocianato. Mezclas de 2,4'-difenilmetandiisocianato y 4,4'-difenilmetandiisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianatos líquidos modificados con uretano o 2,4'-difenilmetandiisocianatos, 4,4'-diisocianatodifeniletano-(1,2) y 1,5-naftilendiisocianato. Preferentemente se usan 1,6-hexametilendiisocianato, 1,4-ciclohexandiisocianato, isoforondiisocianato, díciclohexilmetandiisocianato, mezclas isoméricas de difenilmetandiisocianato con un contenido en 4,4'-difenilmetandiisocianato superior al 96 % en peso y en particular 4,4'-difenilmetandiisocianato y 1,5-naftilendiisocianato. Los diisocianatos mencionados pueden emplearse individualmente o en forma de mezclas entre sí. Estos pueden usarse también junto con hasta el 15 % en moles (calculado con respecto al diisocianato total) de un poliisocianato, pero puede añadirse como máximo tanto poliisocianato como para que se genere un producto que puede procesarse aún de manera termoplástica. Ejemplos de poliisocianatos son trifenilmetan-4,4',4"-trisisocianato y polifenil-polimetilen-poliisocianatos.

45 Como compuestos reactivos con isocianato de cadena larga en b) se mencionan a modo de ejemplo aquellos con al menos 1,8 a 3,0 átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff de en el agente y un peso molecular promedio en número de 500 a 10000 g/mol. Están incluidos además compuestos que presentan grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo en particular compuestos que presentan de dos a tres, preferentemente dos grupos hidroxilo, en especial aquellos con pesos moleculares promedio en número Mn de 500 a 6000 g/mol, de manera especialmente preferente aquellos con un peso molecular promedio en número Mn de 600 a 4000 g/mol, por ejemplo poliésterpolioles, polieterpolioles, policarbonatopolioles y poliésterpoliamidas que presentan grupos hidroxilo.

Polieterdioles adecuados pueden producirse porque se hace reaccionar uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4

átomos de carbono en el resto alquileo con una molécula iniciadora, que contiene dos átomos de hidrógeno activos. Como óxidos de alquileo se mencionan por ejemplo: óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, epíclorhidrina y óxido de 1,2-butileno y óxido de 2,3-butileno. Se emplean preferentemente óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, de manera alterna uno tras otro o como mezclas. Como moléculas iniciadoras se tienen en cuenta por ejemplo: agua, aminoalcoholes, tales como N-alquildietanolaminas, por ejemplo N-metil-dietanolamina y dioles tales como etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol. Dado el caso pueden emplearse también mezclas de moléculas iniciadoras. Políeterdioles adecuados son asimismo los productos de polimerización que contienen grupos hidroxilo del tetrahidrofurano. Pueden emplearse también poliéteres trifuncionales en porcentajes del 0 al 30 % en peso, con respecto a los políeterdioles bifuncionales, sin embargo como máximo en una cantidad tal que se genera un producto aún procesable de manera termoplástica. Los políeterdioles esencialmente lineales tienen preferentemente pesos moleculares promedio en número n de 500 a 6000 g/mol. Estos pueden emplearse tanto individualmente como en forma de mezclas entre sí.

Políesterdioles adecuados pueden producirse por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente 4 a 6 átomos de carbono, y alcoholes polihidroxilados. Como ácidos dicarboxílicos se tienen en cuenta por ejemplo: ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebáico, o ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse individualmente o como mezclas, por ejemplo en forma de una mezcla de ácido succínico, glutárico y adípico. Para la producción de los políesterdioles puede ser ventajoso dado el caso usar, en lugar de los ácidos dicarboxílicos, los derivados de ácido dicarboxílico correspondientes, tales como ésteres de ácido carboxílico con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alcohol, anhídridos de ácido carboxílico o cloruros de ácido carboxílico. Ejemplos de alcoholes polihidroxilados son glicoles con 2 a 10, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,3-propanodiol o dipropilenglicol. En función de las propiedades deseadas, los alcoholes polihidroxilados pueden usarse solos o en mezcla entre sí. Son adecuados asimismo ésteres del ácido carbónico con los dioles mencionados, en particular aquellos con 4 a 6 átomos de carbono, tales como 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol, productos de condensación de ácidos ω -hidroxicarboxílicos tales como ácido ω -hidroxicaproico o productos de polimerización de lactonas, por ejemplo ω -caprolactonas dado el caso sustituidas. Como políesterdioles se usan preferentemente poli(adipatos de etanodiol), poli(adipatos de 1,4-butanodiol), poli(adipatos de etanodiol-1,4-butanodiol), poli(adipatos de 1,6-hexanodiol-neopentilglicol), poli(adipatos de 1,6-hexanodiol-1,4-butanodiol) y policaprolactonas. Los políesterdioles tienen preferentemente pesos moleculares promedio en número M_n de 450 a 6000 g/mol y pueden emplearse individualmente o en forma de mezclas entre sí.

Los agentes de extensión de cadena en c) tienen en el agente de 1,8 a 3,0 átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff y tienen un peso molecular de 60 a 450 g/mol. Por estos se entienden además de compuestos que presentan grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, aquellos con dos a tres, preferentemente dos grupos hidroxilo.

Como agentes de extensión de cadena se emplean preferentemente dioles alifáticos con 2 a 14 átomos de carbono, tales como por ejemplo etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol y dipropilenglicol. Sin embargo, también son adecuados diésteres del ácido tereftálico con glicoles con 2 a 4 átomos de carbono, por ejemplo ácido tereftálico-bis-etilenglicol o ácido tereftálico-bis-1,4-butanodiol, hidroxialquilen éteres de la hidroquinona, por ejemplo 1,4-di(b-hidroxietil)-hidroquinona, bisfenoles etoxilados, por ejemplo 1,4-di(b-hidroxietil)-bisfenol A, diaminas (ciclo)alifáticas, tales como isoforondiamina, etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, N-metil-propilen-1,3-diamina, N,N'-dimetiletildiamina y diaminas aromáticas, tales como 2,4-toluidendiamina, 2,6-toluidendiamina, 3,5-dietil-2,4-toluidendiamina o 3,5-dietil-2,6-toluidendiamina o 4,4'-diaminodifenilmetanos primarios mono-, di-, tri- o tetraalquilsustituidos. Como extensores de cadena se usan de manera especialmente preferente etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-di(β -hidroxietil)-hidroquinona o 1,4-di(β -hidroxietil)-bisfenol A. Pueden emplearse también mezclas de los extensores de cadena mencionados anteriormente.

Además, pueden añadirse también menores cantidades de trioles.

Compuestos monofuncionales frente a isocianatos pueden emplearse en f) en porcentajes de hasta el 2 % en peso, con respecto a TPU, como los denominados interruptores de cadena. Son adecuados por ejemplo monoaminas tales como butil- y dibutilamina, octilamina, estearilamina, N-metilestearilamina, pirrolidina, piperidina o ciclohexilamina, monoalcoholes tales como butanol, 2-etilhexanol, octanol, dodecanol, alcohol estearílico, los distintos alcoholes amílicos, ciclohexanol y etilenglicolmonometil éter.

Las sustancias reactivas frente a isocianato se seleccionarán preferentemente de modo que su funcionalidad promedio en número no supere esencialmente dos, cuando se producen elastómeros de poliuretano procesables de manera termoplástica. En caso de emplearse compuestos de mayor funcionalidad mediante compuestos con una funcionalidad <2 se reducirá correspondientemente la funcionalidad total.

Las cantidades relativas de los grupos isocianato y grupos reactivos con isocianato se seleccionan preferentemente

de modo que la relación asciende a de 0,9:1 a 1,2:1, preferentemente de 0,95:1 a 1,1:1.

Los elastómeros de poliuretano termoplásticos usados de acuerdo con la invención pueden contener como adyuvantes y/o aditivos hasta como máximo el 20 % en peso, con respecto a la cantidad total de TPU, de los adyuvantes y aditivos habituales. Adyuvantes y aditivos típicos son catalizadores, agentes antibloqueo, inhibidores, pigmentos, colorantes, agentes protectores frente a la llama, estabilizadores frente a influencias del envejecimiento y la intemperie, contra la hidrólisis, luz, calor y decoloración, plastificantes, lubricantes y agentes de desmoldeo, sustancias de acción fungistática y bacteriostática, agentes de refuerzo así como materiales de relleno inorgánicos y/u orgánicos y sus mezclas.

Ejemplos de los aditivos son lubricantes tales como ésteres de ácido graso, sus jabones de metal, amidas de ácido graso, amidas de éster de ácido graso y compuestos de silicona, y agentes de refuerzo tales como por ejemplo agentes de refuerzo de tipo fibra, tales como fibras inorgánicas, que se producen según el estado de la técnica y también pueden estar cargados con un encolante. Datos más detallados sobre los adyuvantes y aditivos mencionados se desprenden de la bibliografía especializada, por ejemplo de la monografía de J.H. Saunders y K.C. Frisch "High Polymers", volumen XVI, Polyuretane, parte 1 y 2, Verlag Interscience Publishers 1962 o 1964, del Taschenbuch für Kunststoff-Additive de R.Gächter y H.Müller (Hanser Verlag München 1990) o del documento DE-A 29 01 774.

Catalizadores adecuados son las aminas terciarias conocidas y habituales según el estado de la técnica, tales como por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi) etanol, diazabicyclo[2,2,2]octano y similares así como en particular compuestos de metal orgánicos tales como éster de ácido titánico, compuestos de hierro o compuestos de estaño tales como diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquil-estaño de ácidos carboxílicos alifáticos tales como diacetato de dibutil-estaño o dilaurato de dibutil-estaño o similares. Catalizadores preferidos son compuestos de metal orgánicos, en particular éster de ácido titánico, compuestos de hierro y de estaño. La cantidad total de catalizadores en los TPU empleados asciende, por regla general, aproximadamente a del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 0 al 2 % en peso, con respecto a la cantidad total de TPU.

Producción del agente:

Los poliuretanos termoplásticos mencionados anteriormente tienen después de su producción habitualmente forma de gránulo y se procesan adicionalmente junto con aditivos en forma de polvo para dar un polvo. Estos aditivos sirven, entre otras cosas, como fluidificantes para mejorar la no aglomeración y para mejorar la formación de película o desgasificación de la capa fundida durante el proceso de sinterización y se agregan en una cantidad del 0,02 al 0,5 % en peso al TPU. Habitualmente, el fluidificante es una sustancia pulverulenta inorgánica, teniendo al menos el 90 % en peso del fluidificante un diámetro de partícula inferior a 25 µm y seleccionándose la sustancia preferentemente del grupo que consiste en dióxidos de silicio hidratados, ácidos silícicos pirógenos hidrofobizados, óxido de aluminio amorfo, dióxidos de silicio vítreos, fosfatos vítreos, boratos vítreos, óxidos vítreos, dióxido de titanio, talco, mica, dióxidos de silicio pirógenos, caolín, atapulgita, silicatos de calcio, óxido de aluminio y silicatos de magnesio.

La trituración de los granulados de TPU producidos puede tener lugar junto con el polvo de fluidificante preferentemente de manera mecánica bajo profundo frío (trituración criogénica). A este respecto, el granulado se ultracongela mediante el uso de nitrógeno líquido o aire líquido y se tritura en molinos de clavijas. El tamaño de grano se ajusta mediante una máquina de tamizado dispuesta después del molino. A este respecto, al menos el 90 % en peso del agente presentará un diámetro inferior a 0,25 mm, preferentemente inferior a 0,2 mm, de manera especialmente preferente inferior a 0,15 mm.

La invención se explicará en mayor detalle por medio de los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1:

El TPU (poliuretano termoplástico) se produjo a partir de 1 mol de poliesterdiol con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 900 g/mol a base de aproximadamente el 56,7 % en peso de ácido adípico y aproximadamente el 43,3 % en peso de 1,4-butanodiol así como aproximadamente 1,45 moles de 1,4-butanodiol, aproximadamente 0,22 moles de 1,6-hexanodiol, aproximadamente 2,67 moles de 4,4'-difenilmetandiisocianato técnico (MDI) con >98 % en peso de 4,4'-MDI, el 0,05 % en peso de Irganox® 1010 (pentaeritritoltetrakis(propionato de 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo)) de BASF SE), el 1,1 % en peso de Licowax® E (éster de ácido montánico de Clariant) y 250 ppm de dioctoato de estaño según el procedimiento de mezcladora estática-extrusora conocido.

Ejemplo 2

El TPU se produjo a partir de 1 mol de poliesterdiol con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 900 g/mol a base de aproximadamente el 56,7 % en peso de ácido adípico y aproximadamente el 43,3 % en peso de 1,4-butanodiol así como aproximadamente 0,85 moles de 1,4-butanodiol, aproximadamente 0,08

moles de 1,6-hexanodiol, aproximadamente 1,93 moles de 4,4'-difencilmetandiisocianato técnico (MDI) con >98 % en peso de 4,4'-MDI, el 0,05 % en peso de Irganox® 1010 (pentaeritritoltetrakis(propionato de 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo)) de BASF SE), el 0,75 % en peso de Licowax® E (éster de ácido montánico de Clariant) y 250 ppm de dioctoato de estaño según el procedimiento de mezcladora estática-extrusora conocido.

5 A los TPU producidos en los Ejemplos 1 y 2 se añadió el 0,2 % en peso, con respecto a TPU, de ácido silícico pirógeno hidrofobizado como fluidificante (Aerosil® R972 de Evonik) y la mezcla se procesó mecánicamente bajo profundo frío (trituration criogénica) en un molino de clavijas para dar polvo y a continuación se clasificó mediante una máquina de tamizado. El 90 % en peso del agente tenía un diámetro de partícula inferior a 140 µm (medido por medio de difracción de láser (HELOS - análisis del tamaño de partícula)).

10 **Ejemplo comparativo 3:**

El TPU (poliuretano termoplástico) se produjo a partir de 1 mol de poliesterdiol, que se compone de una mezcla 50/50 de un éster con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2250 g/mol a base de aproximadamente el 59,7 % en peso de ácido adípico y aproximadamente el 40,3 % en peso de 1,4-butanodiol y un éster con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2000 g/mol a base de aproximadamente el 66,1 % en peso de ácido adípico, el 19,9 % en peso de etilenglicol y el 14 % en peso de butanodiol así como aproximadamente 2,8 moles de 1,4-butanodiol, aproximadamente 3,8 moles de 4,4'-difencilmetandiisocianato técnico (MDI) con >98 % en peso de 4,4'-MDI, el 0,1 % en peso de Irganox® 1010 (pentaeritritoltetrakis(propionato de 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo)) de BASF SE), el 0,4 % en peso de Licolub FA6 (estearoiletilendiamida de Clariant), el 0,6 % en peso de aceite de silicona M350, el 0,2 % en peso de Stabaxol I LF (carbodiimida monomérica de Rhein Chemie) y 5 ppm de Tyzor AA105 (acetilacetato de titanio de Dorf Ketel Speciality Catalysts) según el procedimiento de segmento blando-prolongación previa conocido.

Se procesó con el 0,2 % en peso, con respecto a TPU, de ácido silícico pirógeno hidrofobizado como fluidificante (Aerosil® R972 de Evonik) de manera análoga al Ejemplo 1 y 2 bajo profundo frío (trituration criogénica) en un molino de clavijas para dar polvo y a continuación se clasificó mediante una máquina de tamizado. Aproximadamente el 90 % en peso del agente tenía un diámetro de partícula inferior a aproximadamente 150 µm (medido por medio de difracción de láser (HELOS - análisis del tamaño de partícula)).

Ejemplo comparativo 4:

El TPU (poliuretano termoplástico) se produjo a partir de 1 mol de poliesterdiol con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2250 g/mol a base de aproximadamente el 59,7 % en peso de ácido adípico y aproximadamente el 40,3 % en peso de 1,4-butanodiol así como aproximadamente 3,9 moles de 1,4-butanodiol, aproximadamente 4,9 moles de 4,4'-difencilmetandiisocianato técnico (MDI) con >98 % en peso de 4,4'-MDI, el 0,05 % en peso de Irganox® 1010 (pentaeritritoltetrakis(propionato de 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo)) de BASF SE), el 0,2 % en peso de Loxamid 3324 (N,N'-etilen-bis-estearilamida de Emery Oleochemicals), el 0,2 % en peso de Stabaxol I LF (carbodiimida monomérica de Rhein Chemie) y 10 ppm de Tyzor AA105 (acetilacetato de titanio de Dorf Ketel Speciality Catalysts) según el procedimiento de prepolímero conocido. Se procesó con el 0,2 % en peso, con respecto a TPU, de ácido silícico pirógeno hidrofobizado como fluidificante (Aerosil® R972 de Evonik) de manera análoga a los Ejemplos 1 y 2 bajo profundo frío (trituration criogénica) en un molino de clavijas para dar polvo y a continuación se clasificó mediante una máquina de tamizado. Aproximadamente el 90 % en peso del agente tenía un diámetro de partícula inferior a aproximadamente 150 µm (medido por medio de difracción de láser (HELOS - análisis del tamaño de partícula)).

Comparación 5:

Los valores del Ejemplo 1 del documento US 8114334 B2 se introdujeron como valores comparativos en la Tabla 3.

Comparación 6:

45 Los valores del Ejemplo comparativo del documento US 8114334 B2 se introdujeron como valores comparativos en la Tabla 3.

Tabla 1: Propiedades de los TPU producidos

		<i>Ejemplo comparativo 3</i>	<i>Ejemplo comparativo 4</i>	<i>Ejemplo 1</i>	<i>Ejemplo 2</i>
<i>Intervalo de fusión*</i>	<i>[de C° a °C]</i>	100-210	100-200	80-170	80-155
<i>Dureza</i>	<i>[Shore A]</i>	86	90	90	70
Caracterización del comportamiento de fusión a través de MVR** a diferentes temperaturas					
<i>T_x</i>	<i>[°C]</i>	200 °C	200 °C	160	150
<i>MVR a T_x</i>	<i>[cm³/10 min]</i>	5	13	15	13

(Continuación)

		<i>Ejemplo comparativo 3</i>	<i>Ejemplo comparativo 4</i>	<i>Ejemplo 1</i>	<i>Ejemplo 2</i>
<i>MVR a T_{X+10}</i>	[cm ³ /10 min]	130	138	31	26
<i>MVR a T_{X+20}</i>	[cm ³ /10 min]	<i>demasiado alto [>200], ya no medible</i>	<i>demasiado alto [>200], ya no medible</i>	53	40
		<i>Ejemplo comparativo 3</i>	<i>Ejemplo comparativo 4</i>	<i>Ejemplo 1</i>	<i>Ejemplo 2</i>
				1	2
<i>Aptitud ***</i>		<i>no</i>	<i>no</i>	<i>sí</i>	<i>sí</i>

* DSC 2° calentamiento 5 K/min
 **Las mediciones de MVR tuvieron lugar según la norma ISO 1133.
 ***Aptitud como materia prima para el uso en procedimientos de fabricación aditivos a base de polvo

Los polvos producidos se procesaron por medio de una máquina de sinterización de láser comercialmente disponible del fabricante EOS GmbH, serie EOS P360 para dar probetas. Los parámetros de procesamiento en la sinterización por láser están indicados en la Tabla 2.

Tabla 2: Parámetros de procesamiento en la producción de las probetas a partir de los agentes producidos mediante sinterización por láser

		Agente del Ejemplo 1	Agente del Ejemplo 2	Agente de la comparación 3	Agente de la comparación 4
Energía de láser	[W]	40	40	40	40
Temperatura ambiente de construcción	[°C]	95	75	95	95
Distancia lineal de láser	[mm]	0,2	0,13	0,2	0,2
Velocidad de láser	[mm/s]	4000	6000	4000	4000
Espesor de capa de polvo	[mm]	0,15	0,15	0,15	0,15

Tabla 3: Comparación de las propiedades mecánicas de los agentes de acuerdo con la invención con agentes conocidos

		Agente de polvo de TPU de acuerdo con el Ejemplo 1	Agente de polvo de TPU de acuerdo con el Ejemplo 2	Agente de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento US 8114334 B2	Agente de acuerdo con la comparación del documento US 8114334 B2
Dureza*	[Shore A]	90	70	55-65	75
Resistencia a la rotura**	[MPa]	18	12,5	2,7	1,0
Alargamiento de rotura**	[MPa]	489	479	170	115
Densidad	[g/cm ³]	1,19	1,01		

*La medición de la dureza tuvo lugar según la norma DIN ISO 7619-1.
 **La determinación de los parámetros mecánicos (resistencia a la rotura, alargamiento de rotura) tuvo lugar según la norma DIN 53504.

En la medición de DSC se sometió el material al siguiente ciclo de temperatura: 1 minuto a menos 60 °C, después calentamiento hasta 200 °C con 5 Kelvin/minuto, entonces enfriamiento hasta menos 60 °C con 5 Kelvin/minuto, entonces 1 minuto a menos 60 °C, entonces calentamiento hasta 200 °C con 5 Kelvin/minuto.

Los Ejemplos comparativo 3 y 4 muestran que no cualquier poliuretano termoplástico es adecuado para la producción de agentes para procedimientos de fabricación aditivos a base de polvo. Estos, durante el procesamiento en la sinterización por láser, no muestran una fusión selectiva de las zonas que se calientan mediante el láser, sino que no se da una precisión de reproducción suficiente. La geometría de elemento constructivo de las probetas producidas a partir de estos agentes es insuficiente, de modo que no pudo producirse ninguna probeta aprovechable para análisis adicionales. Solo con los materiales que van a fundirse de manera plana de los Ejemplos 1 y 2 es posible una fusión selectiva exacta del agente, mediante lo cual resulta una precisión de reproducción elevada con alta densidad y buenos parámetros mecánicos (véanse las Tablas 1 y 3). En comparación con los sistemas conocidos por la bibliografía, con los agentes que se describen en los Ejemplos 1 y 2 se alcanza un nivel de propiedades mecánicas excelente, lo que se muestra en altas resistencias a la rotura y altos alargamientos de rotura.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Agente en forma de polvo termoplástico que contiene del 0,02 al 0,5 % en peso, con respecto a la cantidad total de agente, fluidificante y poliuretano termoplástico en forma de polvo, en donde al menos el 90 % en peso del agente presenta un diámetro de partícula inferior a 0,25 mm, pudiendo obtenerse el poliuretano termoplástico a partir de la reacción de los componentes
- a) al menos un diisocianato orgánico
 - b) al menos un compuesto que presenta grupos reactivos frente a grupos isocianato con un peso molecular numérico medio (Mn) de 500 g/mol a 6000 g/mol y una funcionalidad numérica media de la totalidad de los componentes en b) de 1,8 a 2,5
 - 10 c) al menos un agente de extensión de cadena con un peso molecular (Mn) de 60 - 450 g/mol y una funcionalidad numérica media de la totalidad de los agentes de extensión de cadena en c) de 1,8 a 2,5 en presencia de
 - d) dado el caso catalizadores
 - 15 e) dado el caso adyuvantes y/o aditivos
 - f) dado el caso uno o varios interruptores de cadena
- caracterizado porque** el poliuretano termoplástico tiene un intervalo de fusión (DSC, *Differential Scanning Calorimetry* (calorimetría diferencial de barrido); segundo calentamiento con velocidad de calentamiento 5 K/min) de 20 a 170 °C y una dureza Shore A de acuerdo con la norma DIN ISO 7619-1 de 50 a 95 y a una temperatura T presenta un índice de flujo en estado fundido (*melt volume rate* (MVR)) de acuerdo con la norma ISO 1133 de 5 a 15 cm³/10 min y una variación del MVR al aumentar 20 °C esta temperatura T inferior a 90 cm³/10 min para la producción de objetos en procedimientos de fabricación aditivos a base de polvo.
- 20
2. Uso de los agentes de acuerdo con la reivindicación 1 en procedimientos de fabricación aditivos a base de polvo para la producción de objetos termoplásticos.
- 25 3. Objetos termoplásticos producidos por medio de procedimientos de fabricación aditivos a base de polvo a partir de los agentes de acuerdo con la reivindicación 1.