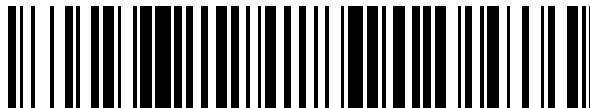


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 091**

51 Int. Cl.:

**C08L 75/06** (2006.01)

**B29C 67/00** (2007.01)

**C08L 75/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2015 PCT/US2015/011687**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2015 WO15109141**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2015 E 15705120 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 3094683**

54 Título: **Procedimientos de uso de poliuretanos termoplásticos en modelado por deposición fundida y sistemas y artículos de los mismos**

30 Prioridad:

**17.01.2014 US 201461928429 P**

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

**31.05.2019**

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.  
(100.0%)  
9911 Brecksville Road  
Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**COX, JOHN M.;  
VONTORCIK, JR., JOSEPH J. y  
AULT, EDWARD W.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 715 091 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

Procedimientos de uso de poliuretanos termoplásticos en modelado por deposición fundida y sistemas y artículos de los mismos

### Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a sistemas y procedimientos para la fabricación en forma libre sólida, especialmente modelado por deposición fundida, así como diversos artículos usando los mismos, en los que los sistemas y procedimientos utilizan determinados poliuretanos termoplásticos que son particularmente adecuados para tal procedimiento. Los poliuretanos termoplásticos útiles derivan de (a) un componente de poliisocianato, (b) un  
10 componente de polioliol y (c) un componente prolongador de cadena opcional en el que el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura de cristalización por encima de 80 °C y retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C.

### Antecedentes

La presente invención se refiere a la fabricación en forma libre sólida y, de manera más particular, modelado por deposición fundida, usando determinados poliuretanos termoplásticos.

- 15 La fabricación en forma libre sólida (SFF) es una tecnología que permite la fabricación de estructuras con formas arbitrarias directamente a partir de datos informatizados mediante etapas de formación de aditivos. El funcionamiento básico de cualquier sistema de SFF consiste en cortar un modelo de ordenador tridimensional en finas secciones transversales, trasladar el resultado en datos de posición bidimensionales y suministrar los datos al equipo de control que fabrica una estructura tridimensional de un modo por capas.
- 20 La fabricación en forma libre sólida implica muchos enfoques distintos con respecto al procedimiento de fabricación, que incluye la impresión tridimensional, la fusión de haz de electrones, la estereolitografía, la sinterización selectiva por láser, la fabricación de objetos por laminación, el modelado por deposición fundida y otros.

- En procedimientos de impresión tridimensional, por ejemplo, se dispensa un material de construcción a partir de un cabezal dispensador que tiene un conjunto de boquillas para depositar capas sobre una estructura de soporte. Dependiendo del material de construcción, las capas pueden entonces curarse o solidificarse usando un dispositivo adecuado. El material de construcción puede incluir material de modelado, que forma el objeto y material de soporte, que soporta el objeto según se construye.
- 25

- La fabricación en forma libre sólida se usa típicamente en campos relacionados con el diseño en los que se usa para la visualización, demostración y prototipado mecánico. Por tanto, la SFF facilita la rápida fabricación de prototipos funcionales con una mínima inversión en herramientas y trabajo. Tal rápido prototipado acorta el ciclo de desarrollo del producto y mejora el procedimiento de diseño proporcionando una retroalimentación rápida y eficaz al diseñador. La SFF también se puede usar para la rápida fabricación de partes no funcionales, por ejemplo, con el fin de evaluar diversos aspectos de un diseño tal como su aspecto, ajuste, montaje y similares. Además, las técnicas de SFF han demostrado ser útiles en los campos de la medicina, en los que los resultados esperados se modelan antes de llevar a cabo los procedimientos. Está reconocido que muchas otras áreas se pueden beneficiar de la rápida tecnología de prototipado, que incluyen, sin limitación, los campos de la arquitectura, odontología y cirugía plástico en los que la visualización de un diseño y/o función particular resulta útil.
- 30
- 35

- Existe un interés creciente en esta forma de fabricación. Se han tenido en cuenta muchos materiales para su uso en tales sistemas y procedimientos que usan los mismos, sin embargo, los poliuretanos termoplásticos se han mostrado complicados de utilizar en estos sistemas y procedimientos. Esto se debe, al menos en parte, al hecho de que la flexibilidad de los materiales de TPU pueden hacer complicado forzar el material a través de la cámara de fusión de equipamiento de procedimiento de MDF. La baja tasa de cristalización del TPU también puede complicar mantener tolerancias cuando se sedimenta el chorro de fusión sobre las partes que se están construyendo. Además, el amplio intervalo de fusión para los materiales de TPU pueden hacer que el control de la viscosidad resulte de algún modo un problema.
- 40
- 45

Dada la atractiva combinación de propiedades que los poliuretanos termoplásticos pueden ofrecer y la amplia variedad de artículos fabricados usando medios más convencionales de fabricación, existe una necesidad creciente de identificar y/o desarrollar poliuretanos termoplásticos bien adecuados para la fabricación en forma libre sólida y, en particular, modelado por deposición fundida.

### Sumario

- La tecnología que se desvela proporciona un sistema para la fabricación en forma libre sólida de un objeto tridimensional, que comprende: un aparato de fabricación de forma sólida que deposita pequeñas perlas de materiales de construcción de un modo controlado; en el que dichos materiales de construcción comprenden un poliuretano termoplástico derivado de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de polioliol y (c) un  
55 componente prolongador de cadena opcional; en el que el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura

de cristalización por encima de los 80 °C; y en el que el poliuretano termoplástico resultante retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C.

5 La tecnología desvelada también proporciona un procedimiento de fabricación de un objeto tridimensional, que comprende la etapa de: (l) hacer funcional un sistema para la fabricación en forma libre sólida de un objeto; en el que dicho sistema comprende un aparato de fabricación de forma sólida que deposita pequeñas perlas de materiales de construcción de un modo controlado; para formar el objeto tridimensional; en el que dichos materiales de construcción comprenden un poliuretano termoplástico derivado de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de polioliol y (c) un componente prolongador de cadena opcional; en el que el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura de cristalización por encima de los 80 °C; y en el que el poliuretano termoplástico resultante retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C. Se puede usar cualquiera del poliuretano termoplástico descrito en el presente documento en los procedimientos descritos.

15 La tecnología descrita también proporciona un artículo de fabricación, fabricado mediante un sistema para la fabricación en forma libre sólida de un objeto, que comprende: un aparato de fabricación de forma sólida que deposita pequeñas perlas de materiales de construcción de un modo controlado; en el que dichos materiales de construcción comprenden un poliuretano termoplástico derivado de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de polioliol y (c) un componente prolongador de cadena opcional; en el que el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura de cristalización por encima de los 80 °C; y en el que el poliuretano termoplástico resultante retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C. Se puede usar cualquiera del poliuretano termoplástico descrito en el presente documento para preparar los artículos descritos.

20 En algunas realizaciones de los sistemas o procedimientos o artículos descritos en el presente documento, el poliuretano termoplástico tiene una temperatura de cristalización superior a 100, 105, 110 o incluso superior a 115 °C, o incluso de aproximadamente 117 °C. En algunas realizaciones, la temperatura de cristalización no supera los 200, 150 o incluso 120 °C.

25 En algunas realizaciones de los sistemas o procedimientos o artículos descritos en el presente documento, el poliuretano termoplástico retiene más del 50 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 50 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C; retiene más del 42 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 50 °C; retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 150 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 120 °C; o cualquier combinación de los mismos.

30 En algunas realizaciones de los sistemas o procedimientos o artículos descritos en el presente documento, el poliuretano termoplástico retiene más del 60 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 50 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C; retiene más del 30 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C; o cualquier combinación de los mismos.

35 En algunas realizaciones de los sistemas o procedimientos o artículos descritos en el presente documento, el poliuretano termoplástico retiene más del 45 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 50 °C; retiene más del 70 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 120 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C; retiene más del 5 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 105 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C; o cualquier combinación de los mismos.

40 La tecnología desvelada también proporciona para los sistemas descritos o procedimientos o artículos descritos en el presente documento, en la que el aparato de fabricación en forma libre sólida comprende (a) una pluralidad de cabezales de dispensación; (b) un aparato de suministro de material de construcción configurado para suministrar una pluralidad de materiales de construcción a dicho aparato de fabricación; y (c) una unidad de control configurada para controlar dicho aparato de fabricación y dicho aparato de suministro de material de construcción, basándose en un modo de funcionamiento seleccionado a partir de una pluralidad de modos de funcionamiento predeterminados.

45 El aparato de fabricación de forma libre sólida puede comprender y/o describirse como impresión tridimensional, fusión de haz de electrones, estereolitografía, sinterización selectiva por láser, fabricación de objetos por laminación, modelado por deposición fundida o alguna combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el aparato de fabricación de forma libre sólida puede comprender y/o describirse como impresión tridimensional, fusión de haz de electrones, estereolitografía, fabricación de objetos por laminación, modelado por deposición fundida o alguna combinación de los mismos. En algunas de estas realizaciones, el aparato de fabricación de forma libre sólida puede excluir la sinterización selectiva por láser.

50 El aparato de fabricación de forma libre sólida puede comprender un aparato de modelado por deposición fundida (MDF), que también puede denominarse como un aparato de fabricación por filamento fundido (FFF).

55 La tecnología desvelada proporciona para el sistema o procedimiento o artículo descrito en el que el poliuretano termoplástico se caracteriza porque la relación en moles del prolongador de cadena con respecto al polioliol usado

para preparar el poliuretano termoplástico (y/o presente en el poliuretano termoplástico) es superior a 1,5. En otras realizaciones, la relación es superior a 2,0 o incluso superior a 3,5, 3,6, 3,7 o incluso superior a 3,8.

5 La tecnología desvela proporciona para el sistema o procedimiento o artículo descrito en el que el poliuretano termoplástico se caracteriza porque el polioliol tiene un peso molecular promedio en número de al menos 900. En algunas realizaciones, el polioliol puede tener un peso molecular de al menos 900, al menos 1.000, al menos 1.500, al menos 1.750 o incluso al menos 2.000. En algunas realizaciones, el polioliol puede tener un peso molecular de no más de 5.000, 4.000, 3.000, o incluso 2.500 o 2.000.

10 La tecnología desvela proporciona para el sistema o procedimiento o artículo descrito en el que el poliuretano termoplástico se caracteriza porque el componente de poliisocianato comprende un diisocianato aromático, por ejemplo, 4,4'-metileno-bis(fenil isocianato).

La tecnología desvela proporciona para el sistema o procedimiento o artículo descrito en el que el poliuretano termoplástico se caracteriza porque el componente de polioliol comprende un polioliol de poliéter, un polioliol de poliéter o una combinación de los mismos. Ejemplos útiles incluyen poli(tetrametilenoéter glicol), adipato de polibutileno o una combinación de los mismos.

15 La tecnología desvela proporciona para el sistema o procedimiento o artículo descrito en el que el poliuretano termoplástico se caracteriza porque el prolongador de cadena comprende un diol de alquileo lineal, por ejemplo, 1,4-butanodiol.

20 La tecnología desvela proporciona para el sistema o procedimiento o artículo descrito en el que el poliuretano termoplástico se caracteriza porque el poliuretano termoplástico comprende adicionalmente uno o más colorantes, antioxidantes (incluidos fenólicos, fosfitos, tioésteres y/o aminas), antiozonantes, estabilizantes, cargas inertes, lubricantes, inhibidores, estabilizantes de hidrólisis, estabilizantes de luz, estabilizantes de luz de aminas impedidas, absorbente UV de benzotriazol, estabilizantes térmicos, estabilizantes para evitar la descoloración, colorantes, pigmentos, cargas inorgánicas y orgánicas, agentes de refuerzo o cualquier combinación de los mismos.

25 La tecnología desvelada proporciona para el artículo descrito en el que dicho artículo comprende utensilios de cocina y almacenaje, mobiliario, componentes automovilísticos, juguetes, ropa deportiva, dispositivos médicos, artículos medicinales personalizados, reproducción de implantes médicos, artículos dentales, recipientes de esterilización, paños, batas, filtros, productos higiénicos, pañales, películas, láminas, tubos, tubos de ensayo, cobertores de alambres, cobertores de cables, películas agrícolas, geomembranas, equipamiento deportivo, lámina colada, lámina soplada, perfiles, componentes de barcos y embarcaciones, jaulas de retención, recipientes, empaquetado, 30 utensilios de laboratorio, alfombrillas de suelo de oficina, soportes de instrumentos de muestras, recipientes de almacenamiento de líquidos, material de embalaje, tubos y válvulas médicas, una lámina, una cinta, una alfombra, un adhesivo, una vaina de alambre, un cable, prendas de protección, una parte automovilística, un recubrimiento, un laminado de espuma, un artículo sobremoldeado, un cuero automovilístico, un toldo, una lona, un artículo de piel, un artículo de construcción de tejados, un volante, un revestimiento en polvo, un moldeado pastoso en polvo, un bien de 35 consumo duradero, un agarre, un asa, una manguera, un forro de manguera, una tubería, un forro de tubería, una rueda pivotante, una rueda de patín, un componente de ordenador, un cinturón, un aplique, un componente de calzado, una cintra transportadora o correa de distribución, un guante, una fibra, un tejido o una prenda.

### **Descripción detallada**

Se describirán, a continuación, diversos rasgos y realizaciones preferentes a modo de una ilustración no limitante.

40 La tecnología que se desvela proporciona sistemas para la fabricación en forma libre sólida de objetos y/o artículos tridimensionales. También se proporciona procedimientos de uso de tales sistemas y artículos fabricados usando tales sistemas y/o procedimientos. La tecnología desvelada proporciona estos sistemas, procedimientos y artículos en los que se usan determinados poliuretanos termoplásticos, más específicamente poliuretanos termoplásticos derivados de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de polioliol y (c) un componente prolongador de 45 cadena opcional; en el que el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura de cristalización por encima de los 80 °C; y en el que el poliuretano termoplástico resultante retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C. Se ha encontrado que los poliuretanos termoplásticos descritos son particularmente bien adecuados para su uso en sistemas y procedimientos de fabricación en forma libre sólida, particularmente modelado por deposición fundida. 50 Los poliuretanos termoplásticos descritos superan las barreras previamente observadas cuando se han usado tales materiales en la fabricación en forma libre sólida, particularmente modelado por deposición fundida, y permiten el uso de estos materiales versátiles en estos procedimientos de fabricación y sistemas de creciente importancia.

### **Los poliuretanos termoplásticos.**

55 Los poliuretanos termoplásticos útiles en la tecnología descrita derivan de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de polioliol y (c) un componente prolongador de cadena opcional; en el que el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura de cristalización por encima de los 80 °C; y en el que el poliuretano termoplástico resultante retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C con respecto a

su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C.

Las composiciones de TPU descritas en el presente documento se fabrican usando (a) un componente de poliisocianato. El poliisocianato y/o componente de poliisocianato incluye uno o más poliisocianatos. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato incluye uno o más diisocianatos.

- 5 En algunas realizaciones, el poliisocianato y/o componente de poliisocianato incluye un diisocianato alfa, omega-alquileo que tiene de 5 a 20 átomos de carbono.

10 Poliisocianatos adecuados incluyen diisocianatos aromáticos, diisocianatos alifáticos o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato incluye uno o más diisocianatos aromáticos. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato está esencialmente libre de, o incluso completamente libre de, diisocianatos alifáticos. En otras realizaciones, el componente de poliisocianato incluye uno o más diisocianatos alifáticos. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato está esencialmente libre de, o incluso completamente libre de, diisocianatos aromáticos.

15 Ejemplos de poliisocianatos útiles incluyen diisocianatos aromáticos tales como 4,4'-metilenobis(fenil isocianato) (MDI), diisocianato de m-xileno (XDI), 1,4-diisocianato de fenileno, 1,5-diisocianato de naftaleno y diisocianato de tolueno (TDI); así como diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), 1,10-diisocianato de decano, diisocianato de lisina (LDI), diisocianato de 1,4-butano (BDI), diisocianato de isoforona (PDI), diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno (TODI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI) y 4,4'-diisocianato de diciohexilmetano (H12MDI). Se pueden usar mezclas de dos o más poliisocianatos. En algunas realizaciones, el poliisocianato es MDI y/o H12MDI. En algunas realizaciones, el poliisocianato incluye MDI. En algunas realizaciones, el poliisocianato incluye H12MDI.

20 En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico se prepara con un componente de poliisocianato que incluye H12MDI. En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico se prepara con un componente de poliisocianato que consiste esencialmente en H12MDI. En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico se prepara con un componente de poliisocianato que consiste en H12MDI.

- 25 En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico se prepara con un componente de poliisocianato que incluye (o consiste esencialmente en, o incluso consiste en) H12MDI y al menos uno de MDI, HDI, TDI, IPDI, LDI, BDI, PDI, CHDI, TODI y NDI.

30 En algunas realizaciones, el poliisocianato usado para preparar el TPU y/o composiciones de TPU descrito en el presente documento es al menos un 50 %, sobre la base en peso, un diisocianato cicloalifático. En algunas realizaciones, el poliisocianato incluye un diisocianato alfa, omega-alquileo que tiene de 5 a 20 átomos de carbono.

En algunas realizaciones, el poliisocianato usado para preparar el TPU y/o composiciones de TPU descrito en el presente documento incluye 1,6-diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,12-dodecano, diisocianato de 2,2,4-trimetil-hexametilo, diisocianato de 2,4,4-trimetil-hexametilo, diisocianato de 2-metil-1,5-pentametileno o combinaciones de los mismos.

- 35 En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato comprende un diisocianato aromático. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato comprende 4,4'-metilenobis(fenil isocianato).

Las composiciones de TPU descritas en el presente documento se fabrican usando (b) un componente de poliol. Polioles incluyen polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de policarbonato, polioles de polisiloxano y combinaciones de los mismos.

- 40 Polioles adecuados, que también pueden describirse como intermediarios terminados en hidroxilo, cuando está presente, puede incluir uno o más poliésteres terminados en hidroxilo, uno o más poliéteres terminados en hidroxilo, uno o más policarbonatos terminados en hidroxilo, uno o más polisiloxanos terminados en hidroxilo o mezclas de los mismos.

45 Intermediarios de poliéster terminados en hidroxilo incluyen poliésteres lineales que tienen un peso molecular promedio en número (Mn) de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, de aproximadamente 700 a aproximadamente 5.000 o de aproximadamente 700 a aproximadamente 4.000 y que tienen, en general, un número ácido inferior a 1,3 o inferior a 0,5. El peso molecular se determina mediante ensayo de los grupos funcionales terminales y se relaciona con el peso molecular promedio en número. Los intermediarios de poliéster pueden producirse mediante (1) una reacción por esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos dicarboxílicos o anhídridos o (2) mediante reacción por transesterificación, es decir, la reacción de uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Son preferentes las relaciones en moles en general que superan más de un mol de glicol con respecto a ácido para obtener cadenas lineales que tengan preponderancia de grupos hidroxilo terminales. Intermediarios de poliéster adecuados también incluyen diversas lactonas tales como policaprolactona fabricada típicamente a partir de  $\epsilon$ -caprolactona y un iniciador bifuncional tal como dietilenglicol. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos. Ácidos dicarboxílicos adecuados que pueden usarse solos o en mezclas en general tiene un total de 4 a 15 átomos de

carbono e incluyen: succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, acelaico, sebácico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, dicarboxílico de ciclohexano y similares. También se pueden usar anhídridos de los anteriores ácidos dicarboxílicos tales como anhídrido ftálico, anídrido tetrahidroftálico o similares. Al ácido adípico es un ácido preferente. Los glicoles que se hacen reaccionar para formar un intermediario de poliéster deseable pueden ser

- 5 alifáticos, aromático o combinaciones de los mismos, que incluyen cualquiera de los glicoles descritos anteriormente en la sección de prolongador de cadena y que tienen un total de 2 a 20 o de 2 a 12 átomos de carbono. Ejemplos adecuados incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, decametilenglicol, dodecametilenglicol y mezclas de los mismos.
- 10 El componente de poliol también puede incluir uno o más polioles de poliéster de policaprolactona. los polioles de poliéster de policaprolactona útiles en la tecnología descrita en el presente documento incluyen dioles de poliéster derivados de monómeros de caprolactona. Los polioles de poliéster de policaprolactona están terminados mediante grupos hidroxilo primarios. polioles de poliéster de policaprolactona adecuados pueden estar fabricados a partir de  $\epsilon$ -caprolactona y un iniciador bifuncional tal como dietilenglicol, 1,4-butanodiol o cualquiera de los otros glicoles y/o
- 15 dioles enumerados en el presente documento. En algunas realizaciones, los polioles de poliéster de policaprolactona son dioles de poliéster lineales derivados de monómeros de caprolactona.

Ejemplos útiles incluyen CAPA™ 2202A, un peso molecular promedio en número (Mn) 2000 de diol de poliéster lineal y CAPA™ 2302A, un Mn 3000 de diol de poliéster lineal, los cuales ambos están disponibles en el mercado en Perstorp Polyols Inc. Estos materiales también se pueden describir como polímeros de 2-oxepanona y 1,4-

- 20 butanodiol.
- Los polioles de poliéster de policaprolactona pueden prepararse a partir de 2-oxepanona y un diol, en el que el diol puede ser 1,4-butanodiol, dietilén glicol, monoetilen glicol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el diol usado para preparar el poliol de poliéster de policaprolactona es lineal. En algunas realizaciones, el poliol de poliéster de policaprolactona se prepara a partir de
- 25 1,4-butanodiol. En algunas realizaciones, el poliol de poliéster de policaprolactona tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 10.000 o de 500 a 5.000 o de 1.000 o incluso 2.000 a 4.000 o incluso 3.000.

Intermediarios de poliéster terminados en hidroxilo adecuados incluyen polioles de poliéster derivados de un diol o poliol que tiene un total de 2 a 15 átomos de carbono, en algunas realizaciones un diol de alquilo o glicol que se hace reaccionar con un éter que comprende un óxido de alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, típicamente óxido de etileno o óxido de propileno o mezclas de los mismos. Por ejemplo, se puede producir poliéster funcional de hidroxilo haciendo reaccionar en primer lugar propilenglicol con óxido de propileno seguido por una posterior reacción con óxido de etileno. Los grupos hidroxilo primarios resultantes del óxido de etileno son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios y, por lo tanto, son preferentes. Polioles de poliéster comerciales útiles incluyen poli(etilenglicol) que comprenden óxido de etileno reaccionado con etilenglicol, poli(propilenglicol) que comprende óxido de propileno reaccionado con propilenglicol, poli(tetrametilenéter glicol) que comprende agua reaccionada con tetrahidrofurano que también puede describirse como tetrahidrofurano polimerizado y que se denomina comúnmente como PTMEG. En algunas realizaciones, el intermediario de poliéster incluye PTMEG. Polioles de poliéster adecuados también incluyen aductos de poliamida de un óxido de alquileo y pueden incluir, por ejemplo, aducto de etilendiamina que comprende el producto de reacción de óxido de etilendiamina y propileno, aducto de dietilentriamina que comprende el producto de reacción de dietilentriamina con óxido de propileno y polioles de poliéster tipo poliamida similares. También se pueden utilizar copoliésteres en las composiciones descritas. Copolímeros típicos incluyen el producto de reacción de THF y óxido de etileno o THF y óxido de propileno. Estos están disponibles por BASF como PolyTHF® B, un copolímero en bloque y poli THF® R, un copolímero aleatorio. Los diversos intermediarios de poliéster tienen, en general, un peso molecular promedio en número (Mn) tal como se ha determinado mediante ensayo de los grupos funcionales terminales que es un peso molecular promedio superior a aproximadamente 700, tal como de aproximadamente 700 a aproximadamente 10.000, de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 5.000 o de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 2.500. En algunas realizaciones, el intermediario de poliéster incluye una mezcla de dos o más poliésteres de distinto peso molecular, tal como una mezcla de 2.000  $M_n$  y 1.000  $M_n$  de PTMEG.

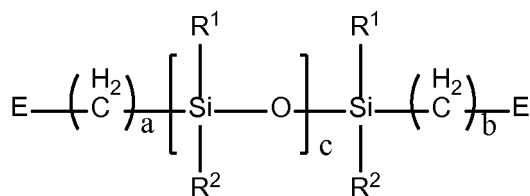
- 50 Policarbonatos terminados en hidroxilo adecuados incluyen aquellos preparados mediante la reacción de un glicol con un carbonato. La Patente de los EE.UU. n.º 4.131.731 se cita en el presente documento para su divulgación policarbonatos terminados en hidroxilo y su preparación. Tales policarbonatos son lineales y tienen grupos hidroxilo terminales con exclusión esencial de otros grupos terminales. Los reactivos esenciales son glicoles y carbonatos. Se seleccionan glicoles adecuados a partir de dioles cicloalifáticos y alifáticos que contienen de 4 a 40 o incluso de 4 a
- 55 12 átomos de carbono y a partir de glicoles de polioalquileo que contienen de 2 a 20 grupos alcoxi por molécula conteniendo cada grupo alcoxi de 2 a 4 átomos de carbono. Dioles adecuados incluyen dioles alifáticos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono tales como 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, dilinoleilglicol hidrogenado, dioleilglicol hidrogenado, 3-metil-1,5-pentanodiol; y dioles cicloalifáticos tales como 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,4-ciclohexanodiol-, 1,3-dimetilolci-clohexano-, 1,4-endometileno-2-hidroxi-5-hidroximetil ciclohexano y polioles de polialquileo. Los dioles usados en las reacciones pueden ser un único diol o una mezcla de dioles dependiendo de las propiedades deseadas en el producto terminado. Los intermediarios de policarbonato que son terminados en hidroxilo son
- 60

5 generalmente aquellos conocidos en la técnica y en la literatura. Se seleccionan carbonatos adecuados a partir de carbonatos de alquileo compuesto de un anillo de 5 a 7 miembros. Carbonatos adecuados para su uso en el presente documento incluyen carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de tetrametileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,3-pentileno, carbonato de 1,4-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno y carbonato de 2,4-pentileno. Asimismo, son adecuados en el presente documento dialquilocarbonatos, carbonatos cicloalifáticos y diarilcarbonatos. Los dialquilocarbonatos pueden contener de 2 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo y ejemplos específicos de los mismos son dietilcarbonato y dipropilcarbonato. Carbonatos cicloalifáticos, especialmente carbonatos diciticloalifáticos, pueden contener de 4 a 7 átomos de carbono en cada estructura cíclica y pueden haber una o dos de tales estructuras. Cuando un grupo es cicloalifático, el otro puede ser o bien alquilo o arilo. Por otra parte, si un grupo es arilo, el otro puede ser alquilo o cicloalifático. Ejemplos de diarilcarbonatos adecuados, que pueden contener de 6 a 20 átomos de carbono en cada grupo arilo, son difenilcarbonato, ditolilcarbonato y dinaftilcarbonato.

15 Polioles de polisiloxano adecuados incluyen hidroxilo alfa-omega o amina o ácido carboxílico o tiol o polisiloxanos terminados en epoxi. Ejemplos incluyen poli(dimetilsiloxano) terminado con un hidroxilo o amina o ácido carboxílico o tiol o grupo epoxi. En algunas realizaciones, los polioles de polisiloxano son polisiloxanos terminados en hidroxilo. En algunas realizaciones, los polioles de polisiloxano tienen un peso molecular promedio en número en el intervalo de 300 a 5.000 o de 400 a 3.000.

20 Los polioles de polisiloxano pueden obtener mediante la reacción por deshidrogenación entre un hidruro de polisiloxano y un alcohol polihídrico alifático o un alcohol de polioxilalquileo para introducir los grupos hidroxil alcohólicos sobre la estructural principal del polisiloxano.

En algunas realizaciones, los polisiloxanos pueden representarse mediante uno o más compuestos que tienen la siguiente fórmula:



25 en la que: cada R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un bencilo o un grupo fenilo; cada E es OH o HR<sup>3</sup> en la que R<sup>3</sup> es hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo de 5 a 8 átomos de carbono; a y b son cada una independientemente un número entero de 2 a 8; c es un número entero de 3 a 50. En polisiloxanos que contienen amino, al menos uno de los grupos E es NHR<sup>3</sup>. En los polisiloxanos que contienen hidroxilo, el menos uno de los grupos E es OH. En algunas realizaciones, tanto R<sup>1</sup> como R<sup>2</sup> son grupos metilo.

30 Ejemplos adecuados incluye poli(dimetilsiloxano)terminado de hidroxipropil alfa-omega y poli(dimetilsiloxano) terminado en propilo alfa-omega-amino, ambos de los cuales son materiales disponibles en el mercado. Ejemplos adicionales incluyen copolímeros de materiales de poli(dimetilsiloxano) con un poli(óxido de alquileo).

35 El componente de poliol, cuando está presente, puede incluir poli(etilenglicol), poli(tetrametilenéter glicol), poli(trimetilenóxido), poli(propilenglicol) capado con óxido de etileno, poli(adipato de butileno), poli(adipato de etileno), poli(adipato de hexametileno), poli(adipato de tetrametileno-co-hexametileno), poli(adipato de 3-metil-1,5-pentametileno), diol de policaprolactona, poli(carbonato de hexametileno) glicol, poli(carbonato de pentametileno) glicol, poli(carbonato de trimetileno) glicol, polioles de poliéster a base de ácido graso dímeros, polioles a base de aceite vegetal o cualquier combinación de los mismos.

40 Ejemplos de ácidos grasos dímeros que se pueden usar para preparar polioles de poliéster adecuados incluyen glicoles/polioles de poliéster de Priplast™ disponibles en el mercado por Croda and Radia® glicoles de poliéster disponibles en el mercado por Oleaon.

En algunas realizaciones, el componente de poliol incluye un poliol de poliéster, un poliol de policarbonato, un poliol de policaprolactona o cualquier combinación de los mismos.

45 En algunas realizaciones, el componente de poliol incluye un poliol de poliéster. En algunas realizaciones, el componente de poliol está esencialmente libre de, o incluso completamente libre de polioles de poliéster. En algunas realizaciones, el componente de poliol usado para preparar el TPU está sustancialmente libre de, o incluso completamente libre de polisiloxanos.

50 En algunas realizaciones, el componente de poliol incluye óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, poli(tetrametilenéter glicol), poli(propilenglicol), poli(etilenglicol), copolímeros de poli(etilenglicol) y poli(propilenglicol), epiclorohidrina y similares o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el componente de poliol incluye poli(tetrametilenéter glicol).

En algunas realizaciones, el polioli tiene un peso molecular promedio en número de al menos 900. En otras realizaciones, el polioli tiene un peso molecular promedio en número de al menos 900, 1.000, 1.500, 1.750 y/o un peso molecular promedio en número de hasta 5.000, 4.000, 3.000, 2.500 o incluso 2.000.

5 En algunas realizaciones, el componente de polioli comprende un polioli de poliéster, un polioli de poliéter o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el componente de polioli comprende poli(tetrametilenéter glicol), adipato de polibutileno o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el componente de polioli comprende poli(tetrametilenéter glicol). En algunas realizaciones, el componente de polioli comprende adipato de polibutileno.

10 Las composiciones de TPU descritas en el presente documento se fabrican usando c) un componente prolongador de cadena. Los prolongadores de cadena incluyen dioles, diaminas y combinaciones de los mismos.

15 Prolongadores de cadena adecuados incluyen compuestos polihidroxi relativamente pequeños, por ejemplo, glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tienen de 2 a 20, o de 2 a 12 o de 2 a 10 átomos de carbono. Ejemplos adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol (BDO), 1,6-hexanodiol (HDO), 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano (HEPP), hexametilendiol, heptanodiol, nonanodiol, dodecanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, etilendiamina, butanodiamina, hexametilendiamina y resorcinol de hidroxietilo (HER) y similares, así como mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena incluye BDO, HDO, 3-metil-1,5-pentanodiol o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena incluye BDO. Se podrían usar otros glicoles, tales como glicoles aromáticos, pero en algunas realizaciones los TPU descritos en el presente documento están esencialmente libres o incluso completamente libres de tales materiales.

20 En algunas realizaciones, el prolongador de cadena usado para preparar el TPU está sustancialmente libre de, o incluso completamente libre de, 1,6-hexanodiol. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena usado para preparar el TPU incluye un prolongador de cadena cíclico. Ejemplos adecuados incluyen CHDM, HEPP, HER y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena usado para preparar el TPU incluye un prolongador de cadena cíclico aromático, por ejemplo, HEPP, HER o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena usado para preparar el TPU incluye un prolongador de cadena cíclico alifático, por ejemplo, CHDM. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena usado para preparar el TPU está sustancialmente libre de, o incluso completamente libre de prolongadores de cadena aromáticos, por ejemplo, prolongadores de cadena cíclicos aromáticos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena usado para preparar el TPU está sustancialmente libre de, o incluso completamente libre de polisiloxanos.

25 En algunas realizaciones, el componente prolongador de cadena incluye 1,4-butanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-pentano-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, dimetilol de 1,4-ciclohexano, 1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el componente prolongador de cadena incluye 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el componente prolongador de cadena incluye 1,4-butanodiol.

30 En algunas realizaciones, el componente prolongador de cadena comprende un diol de alquileo lineal. En algunas realizaciones, el componente prolongador de cadena comprende 1,4-butanodiol.

35 En algunas realizaciones, la relación en moles del prolongador de cadena con respecto al polioli es superior a 1,5. En otras realizaciones, la relación en moles del prolongador de cadena con respecto al polioli es de al menos (o superior a) 1,5, 2,0, 3,5, 3,7 o incluso 3,8 y/o la relación en moles del prolongador de cadena con respecto al polioli puede ser de hasta 5,0 o incluso 4,0.

40 Los poliuretanos termoplásticos descritos en el presente documento también pueden considerarse que son composiciones de poliuretano termoplástico (TPU). En dichas realizaciones, las composiciones pueden contener uno o más de TPU. Estos TPU se preparan haciendo reaccionar: a) el componente de poliisocianato descrito anteriormente; b) el componente de polioli descrito anteriormente; y c) el componente prolongador de cadena descrito anteriormente, en el que la reacción puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador. Al menos uno del TPU en la composición debe cumplir los parámetros descritos anteriormente haciéndolo adecuado para la fabricación en forma libre sólida y, en particular, el modelado por deposición fundida.

45 Los medios por los cuales se lleva a cabo la reacción no quedan limitados en gran medida e incluyen tanto el procedimiento tanto discontinuo como continuo. En algunas realizaciones, la tecnología se ocupa del procedimiento discontinuo de TPU alifático. En algunas realizaciones, la tecnología se ocupa del procedimiento continuo de TPU alifático.

50 Las composiciones descritas incluyen materiales TPU descritos anteriormente y también composiciones de TPU que incluyen tales materiales de TPU y uno o más componentes adicionales. Estos componentes adicionales incluyen otros materiales poliméricos que pueden mezclarse con el TPU descrito en el presente documento. Estos componentes adicionales incluyen uno o más aditivos que pueden añadirse al TPU o mezcla que contiene el TPU, para influir en las propiedades de la composición.



El TPU descrito en el presente documento también puede mezclarse con uno o más otros polímeros. Los polímeros con los que se puede mezclar el TPU descrito en el presente documento no quedan limitados en gran medida. En algunas realizaciones, las composiciones descritas incluyen dos o más de los materiales de TPU descritos. En algunas realizaciones, las composiciones incluyen al menos uno de los materiales de TPU descritos y al menos un otro polímero, que no es uno de los materiales de TPU descritos.

Los polímeros que se pueden usar en combinación con los materiales de TPU descritos en el presente documento también incluyen materiales de TPU más convencionales tales como TPU a base de poliéster de no caprolactona, TPU a base de poliéster o TPU que contiene tanto grupos de poliéter como poliéster de no caprolactona. Otros materiales adecuados que pueden mezclarse con los materiales de TPU descritos en el presente documento incluyen policarbonatos, poliolefinas, polímeros estirénicos, polímeros acrílicos, polímeros de polioximetileno, poliamidas, polioxidos de fenileno, polisulfuros de fenileno, policloruros de vinilo, policloruros de vinilo clorados, ácidos polilácticos o combinaciones de los mismos.

Polímeros para su uso en las mezclas descritas en el presente documento incluyen homopolímero y copolímeros. Ejemplos adecuados incluyen: (i) una poliolefina (PO), tal como polietileno (PE), polipropileno (PP), polibuteno, caucho de etileno propileno (EPR), polioxitileno (POE), copolímero de olefina cíclico (COC) o combinaciones de los mismos; (ii) un estirénico, tal como poliestireno (PS), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), estireno acrilonitrilo (SAN), caucho de estireno butadieno (SBR o HIPS), polialfametilestireno, estireno anhídrido maleico (SMA), copolímero estireno-butadieno (SBC) (como copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) y copolímero estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS)), copolímero estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS), látex de estireno butadieno (SBL), SAN modificado con monómero de etileno propileno dieno (EPDM) y/o elastómeros acrílicos (por ejemplo, copolímeros PS-SBR) o combinaciones de los mismos; (iii) un poliuretano termoplástico (TPU) distinto a los descritos anteriormente; (iv) una poliamida, como Nylon™, que incluye poliamida 6,6 (PA66), poliamida 1,1 (PA11), poliamida 1,2 (PA12), una copoliamida (COPA) o combinaciones de los mismos; (v) un polímero acrílico, como poliácido de metilo, polimetacrilato de metilo, un copolímero de metacrilato de metilo estireno (MS) o combinaciones de los mismos; (vi) un policloruro de vinilo (PVC), un policloruro de vinilo clorado (CPVC) o combinaciones de los mismos; (vii) un polioximetileno, como poliacetil; (viii) un poliéster, como politereftalato de etileno (PET), politereftalato de butileno (PBT), elastómeros de copoliésteres y/o poliéster (COPE) que incluyen copolímeros en bloque de poliéter-éster como politereftalato de etileno modificado con glicol (PETG), poliláctico (PLA), poliácido glicólico (PGA), copolímeros de PLA y PGA o combinaciones de los mismos; (ix) un policarbonato (PC), un polisulfuro de fenileno (PPS), un polioxido de fenileno (PPO) o combinaciones de los mismos; o combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales seleccionados de los grupos (i), (iii), (vii), (viii) o alguna combinación de los mismos. En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales seleccionados del grupo (i). En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales seleccionados del grupo (iii). En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales seleccionados del grupo (vii). En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales seleccionados del grupo (viii).

Los aditivos adicionales adecuados para su uso en las composiciones de TPU descritas en el presente documento no se limitan en gran medida. Aditivos adecuados incluyen pigmentos, estabilizantes de UV, absorbentes de UV, antioxidantes, agentes lubricantes, estabilizantes térmicos, estabilizantes de hidrólisis, activadores de reticulación, retardadores de llama, silicatos estratificados, cargas, colorantes, agentes reforzantes, mediadores de la adhesión, modificadores de resistencia al impacto, antimicrobianos y cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, el componente adicional es un retardador de llama. Los retardadores de llama adecuados no están limitados en gran medida y pueden incluir un retardador de llama de fosfato de boro, un óxido de magnesio, un dipentaeritritol, un polímero de politetrafluoroetileno (PTFE) o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, dicho retardador de llama puede incluir un retardador de llama de fosfato de boro, un óxido de magnesio, un dipentaeritritol o cualquier combinación de los mismos. Un ejemplo adecuado de un retardador de llama de fosfato de boro es BUDIT 326, disponible en el mercado por Budenheim USA, Inc. Cuando está presente, el componente retardador de llama puede estar presente en una cantidad de 0 a 10 por ciento en peso de la composición de TPU total, en otras realizaciones de 0,5 a 10 o de 1 a 10 o de 0,5 o de 1 a 5 o de 0,5 a 3 o, incluso, de 1 a 3 por ciento en peso de la composición de TPU total.

Las composiciones de poliuretano descritas en el presente documento pueden incluir además aditivos adicionales, a los que se puede hacer referencia como estabilizante. Los estabilizantes pueden incluir antioxidantes, como fenólicos, fosfitos, tioésteres y aminas, estabilizantes de la luz, como estabilizantes de luz de amina impedida, y absorbentes de UV de benzotiazol, así como otros estabilizantes del procedimiento y combinaciones de los mismos. En una realización, En una realización, el estabilizante preferente es Irganox 1010 de BASF y Naugard 445 de Chemtura. El estabilizante se utiliza en la cantidad de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso, en otra realización de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 3 por ciento en peso y, en otra realización, de aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 1,5 por ciento en peso de las composiciones de TPU.

Además, pueden emplearse diversos componentes retardadores de llama inorgánicos convencionales en las composiciones de TPU. Entre los retardadores de llama inorgánicos adecuados se incluyen los conocidos entre las personas especializadas en la técnica, tales como óxidos de metal, hidratos de óxido de metal, carbonatos de metal, fosfato de amonio, polifosfato de amonio, carbonato de calcio, óxido de antimonio, arcilla, arcillas minerales, incluyendo talco, caolín, wolastonita, nanoarcilla, arcilla de montmorillonita, a la que se suele hacer referencia como nano-arcilla, y mezclas de las mismas. En una realización, el paquete de retardador de llama incluye talco. El talco en el paquete de retardador de llama promueve propiedades de un alto índice límite de oxígeno (ILO). Los retardadores de llama inorgánicos pueden utilizarse en una cantidad de 0 a aproximadamente 30 por ciento en peso, de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 20 por ciento en peso, en otra realización de aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 15 por ciento en peso del peso total de las composiciones de TPU.

Pueden utilizarse otros aditivos opcionales más en las composiciones de TPU descritas en el presente documento. Los aditivos incluyen colorantes, antioxidantes (incluidos fenólicos, fosfitos, tioésteres y/o aminas), antiozonantes, estabilizantes, cargas inertes, lubricantes, inhibidores, estabilizantes de hidrólisis, estabilizantes de luz, estabilizantes de luz de aminas impedidas, absorbente UV de benzotriazol, estabilizantes térmicos, estabilizantes para evitar la descoloración, colorantes, pigmentos, cargas inorgánicas y orgánicas, agentes de refuerzo y combinaciones de los mismos.

Todos los aditivos descritos pueden utilizarse en una cantidad eficaz habitual para estas sustancias. Los aditivos no retardadores de llama pueden utilizarse en cantidades de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 por ciento en peso, en una realización de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25 por ciento en peso, y, en otra realización, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 por ciento en peso del peso total de la composición de TPU.

Estos aditivos adicionales se pueden incorporar en los componentes o en la mezcla de reacción para, la preparación de la composición de TPU o después de fabricar la resina de TPU. En otro procedimiento, todos los materiales se pueden mezclar con la resina TPU y, a continuación fundirse o pueden incorporarse directamente en la fusión de la resina de TPU.

Los materiales de TPU descritos anteriormente pueden prepararse mediante un procedimiento que incluye la etapa de (I) hacer reaccionar: a) el componente de poliisocianato descrito anteriormente; b) el componente de polioli descrito anteriormente; y c) el componente prolongador de cadena descrito anteriormente, en el que la reacción puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador, dando como resultado una composición de poliuretano termoplástico.

El procedimiento puede incluir adicionalmente la etapa de: (II) mezclar la composición de TPU de la etapa (I) con una o más mezcla de componentes, que incluye uno o más materiales de TPU adicionales y/o polímeros, que incluye cualquiera de aquellos descritos anteriormente.

El procedimiento puede incluir adicionalmente la etapa de: (II) mezclar la composición de TPU de la etapa (I) con uno o más de los aditivos adicionales descritos anteriormente.

El procedimiento puede incluir adicionalmente la etapa de: (II) mezclar la composición de TPU de la etapa (I) con una o más mezcla de componentes, que incluye uno o más materiales de TPU adicionales y/o polímeros, que incluye cualquiera de los descritos anteriormente y/o la etapa de: (III) mezclar la composición de TPU de la etapa (I) con uno o más de los aditivos adicionales descritos anteriormente.

Mientras que no se pretende quedar ligado a teoría alguna se cree que cualquier TPU que cumpla los requisitos descritos en el presente documento será mejor adecuado para la fabricación en forma libre, en particular, el modelado por deposición fundida, que cualquier TPU que no los cumpla. Los parámetros necesarios se cree que son una temperatura de cristalización relativamente alta y una retención relativamente alta del módulo sobre los aumentos en temperatura. Mientras que no se pretende quedar ligado a teoría alguna se cree que tener una temperatura de cristalización relativamente alta proporciona una ventana de funcionamiento mejor para la fabricación en forma libre, en particular, modelado por deposición fundida, y una retención relativamente alta de módulo permite que el poliuretano termoplástico mantenga más de su integridad estructural durante su procedimiento, lo que resulta un atributo necesario para la fabricación en forma libre, en particular, modelado por deposición fundida. La combinación de estos parámetros se cree que proporciona un TPU bien adecuado para la fabricación de forma libre, en particular, modelado por deposición fundida.

En algunas realizaciones, el TPU útil en la tecnología desvelada tiene una temperatura de cristalización por encima de 80 °C y retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C.

En algunas realizaciones, el TPU tiene una temperatura de cristalización superior a 100, 105, 110 o incluso superior a 115 °C, o incluso de aproximadamente 117 °C. En algunas realizaciones, la temperatura de cristalización no supera los 200, 150 o incluso 120 °C.

En algunas realizaciones, el TPU retiene más del 50 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 50 °C con

respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C; retiene más del 42 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 50 °C; retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 150 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 120 °C; o cualquier combinación de los mismos.

5 En algunas realizaciones, el TPU retiene más del 60 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 50 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C; retiene más del 30 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C; o cualquier combinación de los mismos.

10 En algunas realizaciones, el TPU retiene más del 45 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 50 °C; retiene más del 70 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 120 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C; retiene más del 5 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 105 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C; o cualquier combinación de los mismos.

15 En otras realizaciones más, el TPU muestra la temperatura cruzada de un módulo de almacenamiento de cizalla con respecto a un módulo de pérdida de cizalla (es decir, la temperatura en la que la reacción del módulo de almacenamiento de cizalla,  $G'$ , con respecto al módulo de pérdida de cizalla,  $G''$ , es 1) o más de 170 °C o incluso más de 180 °C. En algunas realizaciones, esta temperatura cruzada de módulo de almacenamiento de cizalla con respecto a módulo de pérdida de cizalla es además de la temperatura de cristalización y parámetros de retención del módulo de pérdida de cizalla descritos anteriormente. En otras realizaciones, la temperatura cruzada del módulo de almacenamiento de cizalla con respecto al módulo de pérdida de cizalla puede reemplazar los parámetros de retención de módulo de almacenamiento de cizalla descritos anteriormente.

#### Los sistemas y procedimientos.

25 Los sistemas de fabricación de forma libre sólida, en particular, los sistemas de modelado por deposición fundida, y los procedimientos de uso de los mismos útiles en la tecnología descrita no quedan limitados en gran medida. Cabe destacar que la tecnología descrita proporciona determinados poliuretanos termoplásticos que son mejor adecuados para sistemas de fabricación de forma libre sólida, en particular, sistemas de modelado por deposición fundida, distintos a otros poliuretanos termoplásticos y la clave para la tecnología descrita es ese beneficio relativo. Cabe destacar que algunos sistemas de fabricación de forma libre sólida, incluidos algunos sistemas de modelado por deposición fundida pueden estar mejor adecuados para el procedimiento de determinados materiales, incluidos poliuretanos termoplásticos, debido a sus configuraciones de equipamiento, parámetros de procedimiento, etc. Sin embargo, la tecnología descrita no se centra sobre los detalles de sistemas de fabricación en forma libre sólida, que incluyen algunos sistemas de modelado por deposición fundida, en su lugar, la tecnología descrita se centra en proporcionar determinados poliuretanos termoplásticos que son mejor adecuados para sistemas de fabricación de forma libre sólida generalmente, en particular, sistemas de modelado por deposición fundida generalmente.

35 Los sistemas de modelado por deposición fundida (MDF) útiles en la tecnología descrita incluyen sistemas que construyen partes capa a capa calentando el material de construcción en un estado semilíquido y extruyéndolo de acuerdo con trayectorias controladas por ordenador. El material puede dispensarse como un flujo semicontinuo y/o filamentos de material a partir del dispensador o puede dispensarse, de forma alternativa, como gotas individuales. El MDF utiliza a menudo dos materiales para finalizar una construcción. Se usa un material de modelado para constituir la pieza terminada. También se puede usar un material de soporte para actuar como armadura para el material de modelado. Los filamentos de material se suministran desde el almacenamiento de material del sistema hasta el cabezal de impresión, que típicamente se mueve en un plano bidimensional, depositando material para completar cada capa antes de que la base se mueva a lo largo de un tercer eje hasta un nuevo nivel y/o plano y empiece la siguiente capa. Una vez el sistema ha completado la construcción, el usuario puede retirar el material de soporte o incluso disolverlo, dejando una parte que ya está lista para usar.

45 La tecnología descrita proporciona adicionalmente el uso de los poliuretanos termoplásticos descritos en los sistemas y procedimientos descritos y los artículos fabricados a partir de los mismos.

#### Los artículos.

50 Los sistemas y procedimientos descritos en el presente documento pueden utilizar los poliuretanos termoplásticos descritos en el presente documento y producir diversos objetos y/o artículos. Los objetos y/o artículos fabricados con la tecnología descrita no quedan limitados en gran medida.

55 En algunas realizaciones, el objeto y/o artículo comprende utensilios de cocina y almacenaje, mobiliario, componentes automovilísticos, juguetes, ropa deportiva, dispositivos médicos, artículos medicinales personalizados, reproducción de implantes médicos, artículos dentales, recipientes de esterilización, paños, batas, filtros, productos higiénicos, pañales, películas, láminas, tubos, tubos de ensayo, cobertores de alambres, cobertores de cables, películas agrícolas, geomembranas, equipamiento deportivo, lámina colada, lámina soplada, perfiles, componentes de barcos y embarcaciones, jaulas de retención, recipientes, empaquetado, utensilios de laboratorio, alfombrillas de suelo de oficina, soportes de instrumentos de muestras, recipientes de almacenamiento de líquidos, material de

embalaje, tubos y válvulas médicas, un componente de calzado, una lámina, una cinta, una alfombra, un adhesivo, una vaina de alambre, un cable, prendas de protección, una parte automovilística, un recubrimiento, un laminado de espuma, un artículo sobremoldeado, un cuero automovilístico, un toldo, una lona, un artículo de piel, un artículo de construcción de tejados, un volante, un revestimiento en polvo, un moldeado pastoso en polvo, un bien de consumo duradero, un agarre, un asa, una manguera, un forro de manguera, una tubería, un forro de tubería, una rueda pivotante, una rueda de patín, un componente de ordenador, un cinturón, un aplique, un componente de calzado, una cintra transportadora o correa de distribución, un guante, una fibra, un tejido o una prenda.

Artículos adicionales que se pueden usar en la presente invención incluyen, joyería, batidos en serie y/o coleccionables personalizados, tales como, pero no limitado a, medallones de monedas, marcos y marcos de cuadros, monturas de gafas, llaves, copas, tazas, miniaturas y modelos, pulseras para la muñeca, figuras de acción personalizadas y similares.

Como con toda fabricación por adición existe un valor particular para tal tecnología por hacer los artículos como parte de un rápido prototipado y un nuevo desarrollo de producto, como parte de la fabricación de partes únicas de una única vez y/o personalizadas o aplicaciones similares en las que la producción en masa de un artículo en grandes cantidades no está garantizada y/o es práctica.

De forma más general, las composiciones de la invención, incluidas mezclas de las mismas, pueden resultar útiles en una amplia variedad de aplicaciones, incluidos artículos transparentes tales como utensilios de cocina y almacenaje y otros artículos tales como componentes automovilísticos, dispositivos médicos esterilizables, fibras, telas tejidas, telas no tejidas, películas orientadas y otros tales artículos. Las composiciones son adecuadas para componentes automovilísticos tales como parachoques, rejilla, piezas decorativas, salpicaderos y paneles de instrumentos, puerta exterior y componentes del maletero, spoiler, caperuza paraviento, embellecedores, carcasas de espejo, carrocería, molduras protectoras laterales y otros componentes interiores y exteriores asociados con los automóviles, camiones, barcos y otros vehículos.

Otros artículos y bienes útiles que se pueden formar a partir de las composiciones de la invención incluyen: utensilios de laboratorio, tales como frascos rotativos para el cultivo y frascos de medio, ventanas de instrumentos de muestras; recipientes de almacenamiento de líquidos tales como bolsas, saquitos y frascos para el almacenamiento y IV infusión de sangre o soluciones; material de embalaje que incluye aquel para cualquier dispositivo o fármaco médico incluido dosis unitarias u otro blister o envase de burbujas así como para envolver o contener alimentos preservados mediante irradiación. Otros artículos útiles incluyen tubos y válvulas médicas para cualquier dispositivo médico que incluye kits de infusión, catéteres y terapia respiratoria, así como material de embalaje para dispositivos médicos o alimentos que se irradian incluidas bandejas, así como líquido almacenado, en particular, agua, leche o zumo, recipientes que incluyen raciones unitarias y recipientes de almacenamiento en masa así como medios de transferencia tales como entubado, mangueras, tuberías y tales, incluidos forros y/o coberturas de los mismos. En algunas realizaciones, los artículos de la invención son mangueras contra incendios que incluyen un foto fabricado a partir de composiciones de TPU descritas en el presente documento. En algunas realizaciones, el forro es una capa aplicada a la cobertura interna de la manguera contra incendios.

Aplicaciones y artículos útiles aún adicionales incluyen: artículos automovilísticos que incluyen coberturas de airbags, superficies interiores de automóviles; dispositivos médicos incluidos dispositivos implantables, conductores de marcapasos, corazones artificiales, válvulas cardíacas, coberturas de aloinjertos, tendones artificiales, arterias y venas, implantes que contienen principios farmacéuticamente activos, bolsas médicas, entubado médico, dispositivos de suministro de fármacos tales como anillos intravaginales e implantes bioabsorbibles; artículos relacionados con los zapatos que incluyen la parte superior y una suela, en la que la suela puede incluir una plantilla, media suela y suela exterior, sistemas adhesivos para conectar cualquiera de las partes descritas, otras partes de calzados incluidos adhesivos y revestimientos con tejidos, tacos, membranas, fuelles de gas, fuelles de gel o fuelles de fluidos, insertos inflados o inflables, insertos laminados, dispositivos de amortiguación, suelas fabricadas con microesferas, tacones, ruedas incrustadas en la suela del zapato, lengüetas inflables, tela tejida y no tejida, almohadillas absorbentes del olor y la humedad, cuellos de tobillo presurizados, ojales y cordones, dispositivo o inserto ortésico, almohadillas de gel, almohadillas resistentes, membranas y tejidos barrera y piel artificial; artículos relacionados con pelotas de golf incluidos pelotes de golf de 2 piezas y 3 piezas, incluida la cubierta y el núcleo.

Son de particular relevancia los artículos medicinales personalizados, tales como ortóticos, implantes, huesos, artículos dentales, venas, etc., que se personalizan para el cliente. Por ejemplo, se pueden preparar secciones y/o implantes óseos usando los sistemas y procedimientos descritos anteriormente, para un paciente específico en el que se diseñan específicamente los implantes para el paciente.

La cantidad de cada componente químico descrito se presenta sin cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar normalmente presente en el material comercial, es decir, sobre una base química activa, a menos que se indique otra cosa. Sin embargo, a menos que se indique de otra cosa, cada químico o composición referida en el presente documento debe interpretarse como que es un material de grado comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros tales materiales que se entiende normalmente que están presentes en el grado comercial.

5 Se conoce que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de modo que los componentes de la formulación final pueden ser distintos de aquellos que se añadieron inicialmente. Por ejemplo, iones metálicos (de, por ejemplo, un retardador de la llama) puede migrar a otros sitios ácidos o aniónicos de otras moléculas. Los productos formados mediante este, incluidos los productos formados cuando se emplea la composición de la tecnología descrita en el presente documento en su uso previsto, puede que no sean susceptibles de una fácil descripción. Sin embargo, todas tales modificaciones y productos de reacción se incluyen dentro del ámbito de la tecnología descrita en el presente documento; la tecnología descrita en el presente documento abarca la composición preparada mediante la mezcla de los componentes descritos anteriormente.

**Ejemplos**

10 La tecnología descrita en el presente documento se comprende mejor haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

15 Materiales. Se preparan varios poliuretanos termoplásticos (TPU) y se evalúan según su adecuación de uso en modelado por deposición fundida. TPU-A es TPU de poliéster con una relación molar de prolongador de cadena con respecto a polioli de aproximadamente 1,4 y un contenido de segmento duro de aproximadamente el 50 %. TPU-B es TPU de poliéter con una relación molar de prolongador de cadena con respecto a polioli de aproximadamente 2,0 y un contenido de segmento duro de aproximadamente el 48 %. TPU-C es TPU de poliéster con una relación molar de prolongador de cadena con respecto a polioli de aproximadamente 3,9 y un contenido de segmento duro de aproximadamente el 52 %. TPU-D es TPU de poliéter con una relación molar de prolongador de cadena con respecto a polioli de aproximadamente 3,7 y un contenido de segmento duro de aproximadamente el 43 %.

20 Cada material de TPU se somete a ensayo para determinar su adecuación para su uso en procedimientos de modelado por deposición fundida. Los resultados de este ensayo se resumen a continuación. Todos los datos de módulo se recogen mediante ASTM D5279.

Tabla 1: Resumen de las propiedades de TPU respecto al procedimiento de MDF

	TPU-A	TPU-B	TPU-C	TPU-D
Tc (°C)	73	99	102	117
Tm (°C)	130	140	170	192
G' a 20 °C (mPa)	37,9	12,4	36,5	17,1
G' a 50 °C (mPa)	18,2	10,1	18,8	14,8
G' a 100 °C (mPa)	7,4	4,4	9,0	7,9
G' a 120 °C (mPa)		2,8	6,7	5,5
G' a 150 °C (mPa)	0,83	0,5	3,6	1,5
G'/G" cruzado (°C)	165	178	188	178

25 Mediante el uso de los datos anteriores, el porcentaje de retención del módulo de almacenamiento de cizalla se calcula y resume en la tabla a continuación.

Tabla 2: Resumen de la retención del módulo de almacenamiento de cizalla

	TPU-A	TPU-B	TPU-C	TPU-D
Retención de 20 °C a 50 °C	48 %	81 %	52 %	87 %
Retención de 20 °C a 100 °C	20 %	35 %	25 %	46 %
Retención de 20 °C a 120 °C		23 %	18 %	32 %
Retención de 20 °C a 150 °C	2 %	4 %	10 %	9 %
Retención de 50 °C a 100 °C	41 %	44 %	48 %	53 %
Retención de 100 °C a 120 °C		64 %	74 %	70 %
Retención de 120 °C a 150 °C		18 %	54 %	27 %

Los anteriores resultados indican que TPU-A es el último adecuado para el modelado por deposición fundida,

mientras que el TPU-B, TPU-C y TPU-D son mejor adecuados para el modelado por deposición fundida. Estos resultados coinciden con los resultados observados hasta la fecha en el ensayo de cada material de TPU en sistemas de modelado por deposición fundida.

5 Las distribuciones de los pesos moleculares se pueden medir sobre el cromatógrafo por permeación de gel (GPC) de Water equipado con la bomba Modelo 515 de Waters, automuestreador Modelo 717 de Waters y detector de índice refractivo Modelo 2414 de Waters mantenido a 40 °C. Las condiciones de la GPC pueden ser una temperatura de 40 °C, una configuración de columna de protector de Phenogel + 2x mezclado D (5u), 300 x 7,5 mm, una fase móvil de tetrahidrofurano (THF) estabilizado con 250 ppm de hidroxitolueno butilado, un caudal de 1,0 ml/min, un volumen de inyección de 50 µl, concentración de muestra ~0,12 %, y adquisición de datos usando Waters Empower Pro Software. Típicamente, en una cantidad menor, típicamente aproximadamente 0,05 gramos de polímero, se disuelven en 20 ml de THF de grado HPLC estabilizado, filtrado a través de un filtro desechable de politetrafluoroetileno de 0,45 micrómetros (Whatman) y se inyecta sobre la GPC. La curva de calibración de peso molecular puede estabilizarse con estándares de poliestireno de EasiCal® de Polymer Laboratories.

15 La mención de cualquier documento no es una admisión de que tal documento se clasifique como técnica anterior o constituya el conocimiento general de la persona experta en cualquier jurisdicción. Excepto en los Ejemplos, o cuando se indique explícitamente lo contrario, todas las cantidades numéricas en la presente descripción que especifiquen cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, número de átomos de carbono y similares, deben comprenderse como que están modificados por la palabra "aproximadamente". Debe entenderse que la cantidad superior e inferior, intervalo y límites de relación establecidos en el presente documento pueden combinarse independientemente. De manera similar, los intervalos y cantidades para cada elemento de la tecnología descrita en el presente documento pueden usarse junto con los intervalos o cantidades para cualquiera de los otros elementos.

25 Tal como se usa en el presente documento, el término transicional "que comprende", que es sinónimo de "que incluye", "que contiene", o "caracterizado porque", es inclusivo o de extremo abierto y no excluye elementos o etapas del procedimiento adicionales, no citados. Sin embargo, en cada citación de "que comprende" en el presente documento, está previsto que el término también abarque, como realizaciones alternativas, las oraciones "que consiste esencialmente en" y "que consiste en", en las que "que consiste en" excluye cualquier elemento o etapa no especificada y "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de elementos no citados adicionales o etapas que no afectan significativamente las características básicas y novedosas de la composición o procedimiento en consideración. Es decir, "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente las características básicas y novedosas de la composición en consideración.

35 Mientras que determinadas realizaciones representativas y detalles se han mostrado con el fin de ilustrar la tecnología objeto descrita en el presente documento, resultará evidente para los expertos en la técnica que se pueden realizar diversos cambios y modificaciones en la misma sin alejarse del ámbito de la invención objeto. En este sentido, el ámbito de la tecnología descrita en el presente documento debe limitarse únicamente mediante las siguientes reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un sistema para la fabricación en forma libre sólida de un objeto tridimensional, que comprende: un aparato de fabricación de forma sólida que deposita pequeñas perlas de materiales de construcción de un modo controlado; en el que dichos materiales de construcción comprenden un poliuretano termoplástico derivado de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de polioliol y (c) un componente prolongador de cadena opcional; en el que el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura de cristalización por encima de los 80 °C; y en el que el poliuretano termoplástico resultante retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C, en el que el módulo se mide según ASTM D5279.
2. Un procedimiento de fabricación de un objeto tridimensional, que comprende la etapa de: (I) hacer funcional un sistema para la fabricación en forma libre sólida de un objeto; en el que dicho sistema comprende un aparato de fabricación de forma sólida que deposita pequeñas perlas de materiales de construcción de un modo controlado; para formar el objeto tridimensional; en el que dichos materiales de construcción comprenden un poliuretano termoplástico derivado de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de polioliol y (c) un componente prolongador de cadena opcional; en el que el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura de cristalización por encima de los 80 °C; y en el que el poliuretano termoplástico resultante retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C, en el que el módulo se mide según ASTM D5279.
3. Un artículo de fabricación, fabricado mediante un sistema para la fabricación en forma libre sólida de un objeto, que comprende: un aparato de fabricación de forma sólida que deposita pequeñas perlas de materiales de construcción de un modo controlado; en el que dichos materiales de construcción comprenden un poliuretano termoplástico derivado de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de polioliol y (c) un componente prolongador de cadena opcional; en el que el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura de cristalización por encima de los 80 °C; y en el que el poliuretano termoplástico resultante retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C, en el que el módulo se mide de acuerdo con ASTM D5279.
4. El sistema o procedimiento o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho aparato de fabricación en forma libre sólida comprende (a) una pluralidad de cabezales de dispensación; (b) un aparato de suministro de material de construcción configurado para suministrar una pluralidad de materiales de construcción a dicho aparato de fabricación; y (c) una unidad de control configurada para controlar dicho aparato de fabricación y dicho aparato de suministro de material de construcción, basándose en un modo de funcionamiento seleccionado de una pluralidad de modos de funcionamiento predeterminados.
5. El sistema o procedimiento o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho aparato de fabricación en forma libre sólida comprende un aparato de modelado por deposición fundida.
6. El sistema o procedimiento o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la relación en moles del prolongador de cadena con respecto al polioliol es superior a 1,5.
7. El sistema o procedimiento o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polioliol tiene un peso molecular promedio en número de al menos 900.
8. El sistema o procedimiento o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el componente de poliisocianato comprende un diisocianato aromático.
9. El sistema o procedimiento o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el componente de poliisocianato comprende 4,4'-metileno-bis(fenil isocianato).
10. El sistema o procedimiento o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el componente de polioliol comprende poli(tetrametilenoéter glicol), adipato de polibutileno o una combinación de los mismos.
11. El sistema o procedimiento o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el componente prolongador de cadena comprende un diol de alquileno lineal.
12. El sistema o procedimiento o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el componente prolongador de cadena comprende 1,4-butanodiol.
13. El sistema o procedimiento o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el poliuretano termoplástico comprende adicionalmente uno o más de colorantes, antioxidantes (incluidos fenólicos, fosfitos, tioésteres y/o aminas), antiozonantes, estabilizantes, cargas inertes, lubricantes, inhibidores, estabilizantes de hidrólisis, estabilizantes de luz, estabilizantes de luz de aminas impedidas, absorbente UV de benzotriazol,

estabilizantes térmicos, estabilizantes para evitar la decoloración, colorantes, pigmentos, cargas inorgánicas y orgánicas, agentes de refuerzo o cualquier combinación de los mismos.

5 14. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 13 en el que dicho artículo comprende utensilios de cocina y  
almacenaje, mobiliario, componentes automovilísticos, juguetes, ropa deportiva, dispositivos médicos, artículos  
medicinales personalizados, reproducción de implantes médicos, artículos dentales, recipientes de esterilización,  
paños, batas, filtros, productos higiénicos, pañales, películas, láminas, tubos, tubos de ensayo, cobertores de  
10 alambres, cobertores de cables, películas agrícolas, geomembranas, equipamiento deportivo, lámina colada, lámina  
soplada, perfiles, componentes de barcos y embarcaciones, jaulas de retención, recipientes, empaquetado,  
utensilios de laboratorio, alfombrillas de suelo de oficina, soportes de instrumentos de muestras, recipientes de  
almacenamiento de líquidos, material de embalaje, tubos y válvulas médicas, un componente de calzado, una  
lámina, una cinta, una alfombra, un adhesivo, una vaina de alambre, un cable, prendas de protección, una parte  
automovilística, un recubrimiento, un laminado de espuma, un artículo sobremoldeado, un cuero automovilístico, un  
toldo, una lona, un artículo de piel, un artículo de construcción de tejados, un volante, un revestimiento en polvo, un  
15 moldeado pastoso en polvo, un bien de consumo duradero, un agarre, un asa, una manguera, un forro de manguera,  
una tubería, un forro de tubería, una rueda pivotante, una rueda de patín, un componente de ordenador, un cinturón,  
un aplique, un componente de calzado, una cintra transportadora o correa de distribución, un guante, una fibra, un  
tejido o una prenda.

20 15. Un dispositivo médico fabricado a partir de un sistema para la fabricación en forma libre sólida, en el que el  
dispositivo médico se fabrica mediante un aparato de fabricación de forma sólida que deposita pequeñas perlas de  
materiales de construcción de un modo controlado; en el que los materiales de construcción comprenden un  
poliuretano termoplástico derivado de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de polioliol y (c) un  
componente prolongador de cadena opcional; en el que el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura  
de cristalización por encima de los 80 °C; y en el que el poliuretano termoplástico resultante retiene más del 20 % de  
25 su módulo de almacenamiento de cizalla a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizalla a 20 °C,  
en el que el módulo se mide de acuerdo con ASTM D5279.