

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 658**

51 Int. Cl.:

**C08L 25/08** (2006.01)

**C08L 51/04** (2006.01)

**B29C 67/00** (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2014 PCT/EP2014/078489**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091815**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2014 E 14812762 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 3083823**

54 Título: **Masas moldeables que se basan en polímeros de compuesto aromático de vinilo para la impresión en 3D**

30 Prioridad:

**18.12.2013 EP 13198151**

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

**08.10.2019**

73 Titular/es:

**INEOS STYROLUTION GROUP GMBH (100.0%)  
Mainzer Landstrasse 50  
60325 Frankfurt, DE**

72 Inventor/es:

**NIESSNER, NORBERT y  
EISENTRÄGER, FRANK**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 726 658 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

Masas moldeables que se basan en polímeros de compuesto aromático de vinilo para la impresión en 3D

- 5 La invención se refiere a una masa moldeable termoplástica que se basa en polímeros de compuesto aromático de vinilo con proporción de tenacidad/viscosidad optimizada y a su uso para la impresión en 3D.

10 El uso de termoplásticos amorfos para la impresión en 3D, en particular de ABS, se conoce. De esta manera se describe en el documento EP-A 1015215 un procedimiento para la fabricación de un objeto tridimensional de forma predeterminada a partir de un material que puede solidificarse térmicamente. Para la impresión en 3D se fluidifica en primer lugar el material y se extruye, con movimiento se aplican varias capas del material sobre un soporte, y entonces se solidifica el material moldeado mediante enfriamiento por debajo de la temperatura de solidificación del material. Como material que puede solidificarse térmicamente se usan termoplásticos amorfos, en particular acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).

15 El documento EP-A 1087862 describe un sistema de prototipado rápido para la fabricación de un objeto tridimensional mediante extrusión y aplicación de material de modelado y de soporte termoplástico que puede solidificarse en varias capas. El material termoplástico se alimenta a través de una bobina. Como material que puede modelarse adecuado se menciona ABS. Como material de soporte quebradizo, que se separa tras la fabricación del modelo en 3D, se usa una mezcla de ABS y un copolímero de poliestireno como material de relleno con una proporción de hasta el 80 %.

25 El documento EP-A 1497093 describe un procedimiento para la fabricación de un prototipo de una pieza de inyección de material plástico a partir de un material termoplástico, que se inyecta de manera fluidificada en un molde hasta que se rellena su espacio hueco y tras el endurecimiento forma el prototipo. El prototipo se fabrica a este respecto por medio de Fused Deposition Modeling (modelado por deposición fundida), un procedimiento de impresión en 3D especial. El material termoplástico se selecciona de: ABS, policarbonato, poliestireno, acrilatos, poliamidas amorfas, poliésteres, PPS, PPE, PEEK, PEAK y mezclas de los mismos, preferentemente ABS. Para evitar fenómenos de contracción se usan preferentemente termoplásticos amorfos.

30 El documento US 2008/0071030 describe un material termoplástico, que se usa para la fabricación de modelos tridimensionales mediante deposición de múltiples capas. El material termoplástico contiene un polímero base, seleccionado del grupo consistente en: polietersulfonas, polieterimidias, polifenilsulfonas, polifenilenos, policarbonatos, polisulfonas, poliestirenos, acrilatos, poliamidas amorfas, poliésteres, nailon, polieteretercetonas y ABS, y del 0,5 % al 10 % en peso de un agente de desmoldeo de silicona. Preferentemente se usa como polímero base polietersulfona y mezclas de ésta con poliestireno (del 3 % al 8 % en peso). Para evitar la contracción se usan preferentemente polímeros amorfos y dado el caso, materiales de relleno habituales.

40 En el documento US 2009/0295032 se proponen materiales de ABS modificados para la impresión en 3D. Los materiales de ABS se modifican mediante monómeros, oligómeros o polímeros adicionales, en particular acrilatos. A modo de ejemplo se mencionan combinaciones de ABS/poli(estireno-acrilonitrilo) modificadas con MMA, en particular CYCOLAC ABS MG 94. Las proporciones de los componentes y la viscosidad de las combinaciones no se indican.

45 Los materiales mencionados anteriormente son sin embargo con frecuencia demasiado quebradizos para la impresión en 3D y requieren mejoras en relación a la tenacidad, así como su olor. Además de ello, en el caso de los materiales del estado de la técnica con frecuencia también la viscosidad es demasiado alta en las condiciones del índice de flujo de fusión con bajas velocidades de cizallamiento e igualmente requiere mejoras.

50 Un objetivo de la presente invención es poner a disposición materiales termoplásticos de bajo olor mejorados para la impresión en 3-D con proporción de tenacidad/viscosidad optimizada. El objetivo se solucionó mediante una masa moldeable tal como se describe a continuación, y su uso para la impresión en 3D.

55 El objeto de la invención es una masa moldeable termoplástica para la impresión en 3D que contiene (o consistente en) componentes A, B y C:

60 A: del 40 al 100 % en peso de al menos un polímero A con una masa molar promedio  $M_w$  de 150.000 a 360.000 g/mol, seleccionado del grupo consistente en: poliestireno estándar, poliestireno de alto impacto (HIPS), copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-fenilmaleinimida, copolímeros de estireno-metacrilato de metilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-fenilmaleinimida, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo y copolímeros de estireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo, siendo en el poliestireno de alto impacto con contenido de poliestireno y caucho de dieno, la proporción de caucho de dieno de 5 a 12 % en peso y la proporción de poliestireno de 88 a 95 % en peso, y resultando su suma en un 100 % en peso;

B: del 0 a 60 % en peso de uno o varios polímeros B adicionales seleccionados de: policarbonatos, poliamidas, poli(met)acrilatos y poliésteres y copolímeros de compuesto aromático de vinilo-dieno (SBC),

5 C: de 0 a 50 % en peso de aditivos y agentes auxiliares habituales, refiriéndose las proporciones de A, B y C respectivamente a la totalidad de la masa moldeable y dando como resultado su suma 100 % en peso,

10 caracterizada por que la viscosidad (medida según ISO 11443) de la masa moldeable en caso de velocidades de cizallamiento de 1 a 10 1/s y a temperaturas de 250 °C no es superior a  $1 \times 10^5$  Pa\*s y la velocidad volumétrica de fusión (MVR, medida según ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) asciende a más de 6 ml/10 min, el contenido de monómero residual de la masa moldeable no asciende a más de 2000 ppm, y su contenido de agente disolvente no asciende a más de 1000 ppm.

La determinación de la masa molar promediada  $M_w$  se realiza por medio de CPG con detección UV.

15 En el sentido de la presente invención ha de entenderse por impresión en 3D la fabricación de cuerpos moldeados tridimensionales con ayuda de un dispositivo adecuado para la impresión en 3D (impresora 3D).

20 En la masa moldeable usada de acuerdo con la invención la proporción del componente A asciende en general a del 40 al 100 % en peso, preferentemente a del 70 al 100 % en peso, de manera particularmente preferente a del 80 al 100 % en peso, con respecto a la masa moldeable total.

25 La proporción del componente B asciende en general a del 0 al 60 % en peso, preferentemente a del 0 al 30 % en peso, de manera particularmente preferente a del 0 al 20 % en peso, con respecto a la masa moldeable total. En caso de existir polímero B en la masa moldeable, su proporción mínima asciende habitualmente a 0,1 % en peso.

30 La proporción de los aditivos y/o agentes auxiliares C asciende en general a del 0 al 50 % en peso, preferentemente a del 0,1 al 30, de manera particularmente preferente a del 0,2 al 10 % en peso, con respecto a la masa moldeable total. En caso de existir aditivos y/o agentes auxiliares C en la masa moldeable, su proporción mínima asciende habitualmente a 0,1 % en peso.

Es preferente una masa moldeable consistente en los componentes A, B y C.

35 La masa moldeable usada de acuerdo con la invención comprende preferentemente también polímeros esencialmente amorfos, es decir, al menos la mitad (al menos 50 % en peso) de los polímeros contenidos en la masa moldeable son polímeros amorfos

#### Polímero A

40 El polímero A está seleccionado preferentemente del grupo consistente en: poliestireno estándar, poliestireno de alto impacto (HIPS), copolímeros de estireno-acrilonitrilo y copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo.

De manera particularmente preferente se usa como polímero A poliestireno de alto impacto (HIPS) y/o poliestireno estándar.

45 Los poliestirenos de alto impacto (HIPS) y poliestirenos estándar (GPPS) adecuados como polímero A, su preparación, estructura y propiedades se describen con detenimiento en la literatura descriptiva (A. Echte, F. Haaf, J. Hambrecht en *Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.)* 20, 344-361, (1981); así como en *Kunststoffhandbuch*, editor. R. Vieweg y G. Daumiller, vol. 4 "Polystyrol", editorial Carl-Hanser-Verlag Múnich (1996).

50 Además de ello, los poliestirenos resistentes al impacto usados pueden estar modificados estructuralmente mediante el uso de cauchos de polibutadieno especiales, por ejemplo con proporción cis-1,4 o trans-1,4 o proporción de enlace 1,2 y 1,4 modificada con respecto a cauchos convencionales. Además de ello pueden usarse en lugar de caucho de polibutadieno también otros cauchos de dieno, así como elastómeros del tipo del copolímero de etileno-propileno-dieno (caucho EPDM), así como cauchos de dieno hidrogenados.

55 En el poliestireno de alto impacto usado como polímero A la proporción de caucho de dieno asciende a, en particular la proporción de caucho de polibutadieno, en general a de 5 a 12 % en peso, preferentemente a de 6 a 10 % en peso, de manera particularmente preferente a de 7 a 9 % en peso, y la proporción de poliestireno asciende en general a del 88 al 95 % en peso, preferentemente a del 90 al 94 % en peso, de manera particularmente preferente a del 91 al 93 % en peso, dando como resultado la suma de la proporción de caucho de poliestireno y de dieno 100 % en peso.

65 El poliestireno estándar adecuado se preparará de acuerdo con el procedimiento de la polimerización aniónica o por radicales. La inconsistencia del polímero influenciado mediante el proceso de polimerización, es a este respecto de importancia menor. Se prefieren el poliestireno estándar y el poliestireno de alto impacto, cuya proporción soluble en tolueno presenta un peso molecular medio  $M_w$  de 150.000 a 300.000 g/mol, de manera particularmente preferente

de 150.000 a 270.000 g/mol, y que dado el caso están provistos de aditivos, como por ejemplo aceite mineral (por ejemplo, aceite mineral blanco), estabilizante, agentes antiestáticos, agentes ignífugantes o ceras.

5 Los copolímeros SAN y los copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo (AMSAN) usados como polímero A de acuerdo con la invención contienen en general de 18 a 35 % en peso, preferentemente de 20 a 32 % en peso, de manera particularmente preferente de 22 a 30 % en peso de acrilonitrilo (AN), y de 82 a 65 % en peso, preferentemente de 80 a 68 % en peso, de manera particularmente preferente de 78 al 70 % en peso de estireno (S) o de  $\alpha$ -metilestireno (AMS), resultando la suma de estireno o de  $\alpha$ -metilestireno y acrilonitrilo 100 % en peso.

10 Los copolímeros SAN y AMSAN presentan en general una masa molar promedio  $M_w$  de 150.000 a 350.000 g/mol, preferentemente de 150.000 a 300.000 g/mol, de manera particularmente preferente de 150.000 a 250.000 g/mol, y de manera muy particularmente preferente de 150.000 a 200.000 g/mol.

15 Como copolímeros SAN se adecuan los copolímeros SAN comerciales, como por ejemplo Luran® de la empresa Styrolution. Preferentemente se usan copolímeros SAN con una proporción S/AN (en porcentaje en peso) de 81/19 a 67/33 y una MVR (medida según ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) de al menos 10 ml/10 min, como por ejemplo, Luran 368.

20 Pueden usarse además de ello como polímero A de acuerdo con la invención copolímeros SMMA, los cuales contienen en general de 18 a 50 % en peso, preferentemente de 20 a 30 % en peso de metacrilato de metilo (MMA), y de 50 a 82 % en peso, preferentemente de 80 a 70 % en peso de estireno, dando como resultado la suma de estireno y MMA 100 % en peso.

25 Pueden usarse además de ello como polímero A de acuerdo con la invención copolímeros SMSA, los cuales contienen en general de 10 a 40 % en peso, preferentemente de 20 a 30 % en peso de anhídrido maleico (MSA), y de 60 a 90 % en peso, preferentemente de 80 a 70 % en peso de estireno, dando como resultado la suma de estireno y MSA 100 % en peso.

30 Los polímeros A mencionados anteriormente tienen un índice de viscosidad VZ (del alemán *Viskositätszahl*) (determinado según DIN 53 726 a 25 °C, en una solución al 0,5 % en peso del polímero B1 en dimetilformamida) de 50 a 120, preferentemente de 52 a 100 y de manera particularmente preferente de 55 a 80 ml/g. Los polímeros B1 se obtienen de manera conocida mediante polimerización en masa, en solución, en suspensión, por precipitación o en emulsión, prefiriéndose la polimerización en masa y en solución. Los detalles de estos procedimientos se han descrito por ejemplo en *Kunststoffhandbuch*, ed. R. Vieweg und G. Daumiller, vol. 4 "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag Múnich 1996, pág. 104 y siguientes, así como en "Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers" (Eds., J. Scheirs, D. Priddy, Wiley, Chichester, Reino Unido, (2003), páginas 27 a 29) y en el documento GB-A 1472195.

#### 40 Polímero B

La masa moldeable de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente al menos otro polímero B seleccionado de policarbonatos, poliamidas, poli(met)acrilatos y poliésteres y copolímeros de compuesto aromático de vinilo-dieno (SBC).

45 Como polímero B se usan preferentemente policarbonatos, poliamidas y/o poli(met)acrilatos.

50 Los policarbonatos adecuados son conocidos en sí. Éstos pueden obtenerse por ejemplo de manera correspondiente al procedimiento del documento DE-B-1 300 266 mediante policondensación en superficie límite o de acuerdo con el procedimiento del documento DE-A-14 95 730 mediante reacción de carbonato de bifenilo con bisfenoles. El bisfenol preferente es 2,2-di(4-hidroxifenil)propano, en general - tal como también en lo sucesivo - denominado como bisfenol A.

55 En lugar de bisfenol A pueden usarse también otros compuestos de dihidroxi aromáticos, en particular 2,2-di(4-hidroxifenil)pentano, 2,6-dihidroxinaftaleno, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, 4,4'-dihidroxidifeniléter, sulfito de 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilmetano, 1,1-di-(4-hidroxifenil)etano o 4,4-dihidroxidifenilo, así como mezclas de los compuestos de dihidroxi mencionados anteriormente.

60 Los policarbonatos particularmente preferentes son aquellos basados en bisfenol A o bisfenol A junto con hasta el 30 % en moles de los compuestos de dihidroxi aromáticos mencionados anteriormente.

La viscosidad relativa de estos policarbonatos se encuentra en general en el intervalo de 1,1 a 1,5, en particular de 1,28 a 1,4 (medida a 25 °C en una solución al 0,5 % en peso en diclorometano).

65 Los poliésteres adecuados igualmente son en sí conocidos y se han descrito en la bibliografía. Éstos contienen un anillo aromático en la cadena principal, que se origina de un ácido dicarboxílico aromático. El anillo aromático puede estar también sustituido, por ejemplo con halógeno tal como cloro y bromo o con grupos alquilo C1-C4 tales como

grupos metilo, etilo, i- o n-propilo y n-, i- o terc-butilo.

Los poliésteres pueden prepararse mediante reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus ésteres u otros derivados formadores de éster de los mismos con compuestos de dihidroxi alifáticos de manera en sí conocida.

5 Como ácidos dicarboxílicos preferentes pueden mencionarse ácido naftalendicarboxílico, ácido tereftálico y ácido isoftálico o sus mezclas. Hasta el 10 % en moles de los ácidos dicarboxílicos aromáticos pueden sustituirse por ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos tales como ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácidos dodecandioicos y ácidos ciclohexandicarboxílicos.

10 De los compuestos de dihidroxi alifáticos se prefieren dioles con 2 a 6 átomos de carbono, en particular 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol y neopentilglicol o sus mezclas.

15 Como poliésteres particularmente preferentes pueden mencionarse tereftalatos de polialquileno, que se derivan de alcanodiolos con 2 a 6 átomos de C. De estos se prefieren en particular tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno.

20 El índice de viscosidad de los poliésteres se encuentra en general en el intervalo de 60 a 200 ml/g (medido en una solución al 0,5 % en peso en una mezcla de fenol/o-diclorobenceno (proporción en peso de 1:1 a 25 °C)).

Como poli(met)acrilatos se mencionan en particular polimetilmetacrilato (PMMA), así como copolímeros basados en metacrilato de metilo con hasta el 40 % en peso de otros monómeros que pueden copolimerizarse, tal como pueden obtenerse por ejemplo con las denominaciones Lucryl® de la empresa Lucite o Plexiglas® de la empresa Evonik.

25 Son adecuadas poliamidas parcialmente cristalinas, preferentemente lineales, tales como poliamida-6, poliamida-6,6, poliamida-4,6, poliamida-6,12 y copoliamidas parcialmente cristalinas basadas en estos componentes. Pueden usarse además de ello, poliamidas parcialmente cristalinas, cuyo componente ácido está constituido total o parcialmente por ácido adípico y/o ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y/o ácido subérico y/o ácido sebácico y/o ácido azelaico y/o ácido dodecandicarboxílico y/o un ácido ciclohexandicarboxílico, y cuyo componente diamina está constituido total o parcialmente en particular por m- y/o p-xililendiamina y/o hexametilendiamina y/o 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina y/o isoforondiamina, y sus composiciones se conocen en principio (véase Encyclopedia of Polymers, vol.11, pág. 315 y siguientes).

35 Los pesos moleculares Mn (promedio en número) de las poliamidas adecuadas como componente B se encuentran preferentemente en el intervalo entre 5.000 y 100.000, de manera particularmente preferente entre 10.000 y 80.000.

40 Son adecuadas poliamidas parcialmente cristalinas lineales por ejemplo con una viscosidad relativa de 2,2 a 4,5, medida en solución al 0,5 % (0,5 g/100 ml) en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C. Son preferentes poliamidas, las cuales se derivan total o parcialmente de lactamas con 7 a 13 miembros de anillo, tal como policaprolactama, policaprilactama o polilaurinlactama.

45 Son además de ello adecuadas poliamidas, las cuales se obtienen mediante reacción de ácidos dicarboxílicos con una o varias diaminas. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son por ejemplo ácidos alcandicarboxílicos con 6 a 12, en particular de 6 a 10 átomos de carbono, en particular ácido adípico. Las diaminas adecuadas son por ejemplo alcano- o cicloalcanodiaminas con 4 a 12, en particular de 4 a 8 átomos de carbono; hexametilendiamina, m-xililendiamina, bis(4-aminofenil)metano, bis(4-aminociclohexil)metano o bis(4-aminofenil)propano-2,2 o sus mezclas son partes particularmente adecuadas para la fabricación de tales poliamidas. Puede ser ventajoso preparar separadamente las poliamidas mencionadas y usar sus mezclas.

50 Tienen importancia técnica especial poliamida-6 (policaprolactama), poliamida-6,6 (polihexametilenadipinamida) y poliamidas, las cuales están constituidas en al menos el 80 % en peso por unidades recurrentes de fórmula  $[-NH-(CH_2)_4-NH-CO-(CH_2)_4-CO-]$ . Las poliamidas mencionadas en último lugar pueden obtenerse mediante condensación de 1,4-diaminobutano con ácido adípico. Se describen procedimientos de preparación adecuados para poliamidas por ejemplo en los documentos EP-A 038 094, EP-A 038 582 y EP-A 039 524.

55 Igualmente adecuadas son poliamidas con baja proporción, preferentemente hasta aproximadamente el 10 % en peso, de otros componentes que pueden introducirse mediante condensación, en particular otros agentes formadores de amida tales como por ejemplo a, w-aminoácidos o anhídridos N-carboxílicos (anhídridos de Leuchs) de aminoácidos.

60 Además de ello, las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden contener como componente B una copoliamida parcialmente aromática con la estructura descrita a continuación. Las copoliamidas B parcialmente aromáticas preferentes contienen del 40 al 90 % en peso de unidades, que se derivan de ácido tereftálico y hexametilendiamina. Una baja proporción del ácido tereftálico, preferentemente no más del 10 % en peso de la cantidad total de ácidos dicarboxílicos aromáticos usados, puede sustituirse por ácido isoftálico u otros ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente aquellos en los que los grupos carboxilo se encuentran en posición para.

Además de las unidades, que se derivan de ácido tereftálico y hexametilendiamina, las copoliamidas parcialmente aromáticas contienen unidades, que se derivan de  $\epsilon$ -caprolactama y/o unidades, que se derivan de ácido adípico y hexametilendiamina.

5 La proporción de unidades, que se derivan de  $\epsilon$ -caprolactama, es de hasta el 50 % en peso, preferentemente del 20 al 50 % en peso, en particular del 25 al 40 % en peso, mientras que la proporción de unidades, que se derivan de ácido adípico y hexametilendiamina, es de hasta el 60 % en peso, preferentemente del 30 al 60% en peso y en particular del 35 al 55 % en peso.

10 Las copoliamidas pueden contener también tanto unidades de  $\epsilon$ -caprolactama como también unidades de ácido adípico y hexametilendiamina; en este caso la proporción de unidades, las cuales están libres de grupos aromáticos, asciende preferentemente al menos al 10 % en peso, preferentemente al menos al 20 % en peso. La proporción de las unidades, las cuales se derivan de  $\epsilon$ -caprolactama y de ácido adípico y hexametilendiamina, no está sujeta a este respecto a ninguna limitación especial.

15 El punto de fusión de las copoliamidas parcialmente aromáticas especialmente adecuadas se encuentra por ejemplo en el intervalo de 260 hasta más de 300 °C, estando este alto punto de fusión relacionado también con una alta temperatura de transición vítrea de por regla general más de 75 °C, en particular más de 85 °C. Las copoliamidas binarias basadas en ácido tereftálico, hexametilendiamina y  $\epsilon$ -caprolactama presentan con un contenido de aproximadamente el 70 % en peso de unidades, las cuales se derivan de ácido tereftálico y hexametilendiamina, un punto de fusión en el intervalo de 300 °C y una temperatura de transición vítrea superior a 110 °C. Las copoliamidas binarias basadas en ácido tereftálico, ácido adípico y hexametilendiamina alcanzan ya con un contenido de aproximadamente el 55 % en peso de unidades de ácido tereftálico y hexametilendiamina, un punto de fusión de 300 °C y más, no encontrándose la temperatura de transición vítrea tan alta como en las copoliamidas binarias, las cuales contienen  $\epsilon$ -caprolactama en lugar de ácido adípico o bien ácido adípico/hexametilendiamina.

Las copoliamidas parcialmente aromáticas adecuadas pueden prepararse según los procedimientos descritos en los documentos EP-A 129 195 y EP-A 129 196.

30 De acuerdo con la invención pueden usarse como polímero B además poliamidas amorfas. Basándose en los monómeros ya mencionados se introducen mediante condensación también monómeros adicionales, dotados con frecuencia de uno o varios grupos laterales que impiden la cristalización. Como resultado se obtiene una poliamida por regla general transparente.

35 Pueden usarse además de ello como polímero B además copolímeros de bloque de compuesto aromático de vinilodieno (SBC), en particular copolímeros de bloque de estireno-butadieno. Son preferentes los copolímeros de bloque, los cuales contienen al menos dos "bloques duros" S1 y S2 (de monómeros aromáticos vinílicos) y al menos un "bloque blando" que se encuentra en medio (de dienos y dado el caso monómeros aromáticos vinílicos), siendo la proporción de los bloques duros de más del 40 % en peso, con respecto a todo el copolímero de bloque.

40 Como monómeros aromáticos de vinilo pueden usarse tanto para los bloques duros S1 y S2, como también para los bloques blandos, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, etilestireno, terc-butilestireno, viniltolueno o mezclas de los mismos. Preferentemente se usa estireno.

45 Como dienos para el bloque blando B y/o B/S se usan preferentemente butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadienos o piperileno o mezclas de los mismos. De manera particularmente preferente se usa 1,3-butadieno.

50 El bloque blando se denomina como B o, en el caso de que éste se forme de dienos y monómeros aromáticos de vinilo, como B/S.

Los copolímeros de bloque preferentes contienen bloques duros S1 y S2 que se encuentran en el exterior con diferente longitud de bloque. El peso molecular de S1 se encuentra preferentemente en el intervalo de 5000 a 30000 g/mol, en particular en el intervalo de 10000 a 20000 g/mol. El peso molecular de S2 asciende preferentemente a más de 35000 g/mol. Los pesos moleculares de S2 preferentes se encuentran en el intervalo de 50000 a 150000 g/mol.

60 Entre los bloques duros S1 y S2 pueden encontrarse también varios bloques blandos. Se prefieren al menos 2 bloques blandos (B/S)<sub>1</sub> y (B/S)<sub>2</sub>, preferentemente estadísticos, con diferentes proporciones de monómeros aromáticos de vinilo y con ello diferentes temperaturas de transición vítrea.

Los copolímeros de bloque pueden presentar una estructura lineal o en forma de estrella.

65 Como copolímero de bloque lineal se usa preferentemente uno de la estructura S1-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub>-S2. La proporción molar del monómero aromático de vinilo con respecto al dieno S/B se encuentra en el bloque (B/S)<sub>1</sub> preferentemente por debajo de 0,25 y en el bloque (B/S)<sub>2</sub> preferentemente en el intervalo de 0,5 a 2.

Como copolímeros de bloque en forma de estrella se prefieren aquellos con una estructura de al menos una rama de estrella de la serie de bloques S1-(B/S) y una rama de estrella de la serie de bloques S2(B/S) o aquellos con al menos una rama de estrella de la serie de bloques S1-(B/S)-S3 y al menos una rama de estrella de la serie de bloques S2-(B/S)-S3. S3 representa en este sentido otro bloque duro constituido por los monómeros aromáticos de vinilo mencionados.

Se prefieren particularmente copolímeros de bloque en forma de estrella con estructuras, las cuales presentan al menos una rama de estrella con la serie de bloques S1-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub> y al menos una rama de estrella con la serie de bloques S2-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub> o que presentan al menos una rama de estrella con la serie de bloques S1-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub>-S3 y al menos una rama de estrella con la serie de bloques S2-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub>-S3. La proporción molar del monómero aromático de vinilo con respecto al dieno S/B se encuentra en el bloque exterior (B/S)<sub>1</sub> preferentemente en el intervalo de 0,5 a 2 y en el bloque (B/S)<sub>2</sub> preferentemente por debajo de 0,5.

Los copolímeros de bloque B se preparan preferentemente mediante polimerización aniónica secuencial. Los SBC mencionados anteriormente se conocen. Su preparación se describe por ejemplo en "Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers" (Eds., J. Scheirs, D. Priddy, Wiley, Chichester, Reino Unido, (2003), páginas 502 a 507).

Además de ello pueden obtenerse comercialmente los copolímeros de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno (SBC) adecuados por ejemplo también como Styrolux® (fabricante Styrolution, Fráncfort).

#### Aditivos y agentes auxiliares C

La masa moldeable de acuerdo con la invención puede contener dado el caso aditivos y/o coadyuvantes C habituales, tales como estabilizantes, agentes retardadores de la oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta, agentes lubricantes y de desmoldeo, colorantes tales como sustancias colorantes y pigmentos, agentes de relleno y de refuerzo en forma de fibra y en forma de polvo, agentes de formación de germen, plastificantes etc., cuya proporción por regla general no asciende a más del 50 % en peso, preferentemente no a más del 40 % en peso.

Como ejemplos de agentes retardadores de la oxidación y estabilizantes térmicos se mencionan haluros de metales del grupo I del sistema periódico, por ejemplo, haluros de sodio, de potasio y/o de litio, dado el caso en unión con haluros de cobre (I), por ejemplo, cloruros, bromuros, yoduros, fenoles estéricamente impedidos, hidroquinonas, diferentes representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta el 1 % en peso, con respecto al peso de la masa moldeable termoplástica.

Como estabilizantes UV, los cuales se usan en general en cantidades de hasta el 2 % en peso, con respecto a la masa moldeable total, se mencionan diferentes resorcinas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas sustituidos.

Además de ello pueden añadirse como sustancias colorantes, sustancias colorantes orgánica, tales como nigrosina, pigmentos tales como dióxido de titanio, ftalocianinas, azul ultramarino y negro de humo, así como sustancias de carga y agentes de refuerzo en forma de fibras y de polvo. Son ejemplos de estos últimos, fibras de carbono, fibras de vidrio, ácido silícico amorfo, silicato de calcio (wollastonita), silicato de aluminio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo pulverizado, mica y feldespato. La proporción de este tipo de sustancias de carga y colorantes asciende en general a hasta el 50 % en peso, preferentemente a hasta el 35 % en peso.

Como agentes de formación de germen pueden usarse por ejemplo talco, fluoruro de calcio, fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de silicio y nailon 22.

Los agentes lubricantes y de desmoldeo, los cuales pueden usarse por regla general en cantidades de hasta el 1 % en peso, son por ejemplo ácidos grasos de cadena larga tales como ácido esteárico o ácido behénico, sus sales (por ejemplo estearato de Ca o de Zn) o ésteres (por ejemplo estearato de estearilo o tetraestearato de pentaeritritol) así como derivados de amida (por ejemplo etilenbisestearilamida). Para el mejor procesamiento pueden añadirse en cantidades de hasta el 0,1 % en peso agentes anti-apelmazamiento de base mineral a las masas moldeables de acuerdo con la invención. Como ejemplos se mencionan ácido silícico amorfo o cristalino, carbonato de calcio o silicato de aluminio.

Como agente auxiliar de procesamiento puede usarse por ejemplo aceite mineral, preferentemente aceite mineral blanco médico, en cantidades de hasta el 5 % en peso, preferentemente de hasta el 2 % en peso.

Como ejemplos de plastificantes se mencionan ftalato de dioctilo, ftalato de dibencilo, ftalato de butilbencilo, aceites de hidrocarburos, N-(n-butil)bencenosulfonamida y o- y p-toliletilsulfonamida.

Para la mejora adicional de la inflamabilidad difícil pueden añadirse todos los agentes ignífugos conocidos para los correspondientes termoplásticos, en particular aquellos basados en compuestos de fósforo o bien el propio fósforo rojo.

La preparación de las masas moldeables de acuerdo con la invención a partir de los componentes a y b (y dado el caso otros polímeros B y aditivos y/o agentes auxiliares C puede realizarse según todos los procedimientos conocidos.

5 Los polímeros A, siempre y cuando estén presentes, se mezclan con los componentes B y/o C adicionales en un dispositivo mezclador, resultando una mezcla polimérica esencialmente fundida.

10 "Esencialmente fundida" significa que la mezcla polimérica puede contener además de la proporción fundida (blanda) predominante, también una determinada proporción de componentes sólidos, por ejemplo sustancias de relleno y de refuerzo no fundidas, tales como fibras de vidrio, copos de metal, o también sustancias colorantes (pigmentos) no fundidas, etc. "Fundida" significa que la mezcla polimérica es al menos viscosa, está por tanto ablandada al menos en la medida de que tiene propiedades plásticas.

15 Como dispositivos mezcladores se usan aquellos, los cuales son conocidos por el experto en la materia. Pueden mezclarse los componentes a y b, y - en el caso de estar contenidos - B y/o C, por ejemplo mediante extrusión conjunta, amasado o laminado, habiéndose aislado los componentes mencionados anteriormente en caso necesario previamente de la solución obtenida durante la polimerización o de la dispersión acuosa.

20 En el caso del mezclado de uno o varios componentes en forma de una dispersión acuosa o bien de una solución acuosa o no acuosa, se separa el agua o bien el agente disolvente a través de una unidad de desgasificación del dispositivo mezclador, preferentemente una prensa extrusora.

25 Como dispositivos mezcladores para la realización del procedimiento pueden mencionarse por ejemplo amasadoras internas calentadas de funcionamiento discontinuo con o sin macho, amasadoras de funcionamiento continuo, tales como por ejemplo amasadoras internas continuas, amasadoras con husillo con husillos que oscilan de manera axial, amasadora Banbury, además de ello prensas extrusoras, así como molinos de cilindro, molinos mezcladores con cilindros calentados y calandria.

30 Preferentemente se usa como dispositivo mezclador una prensa extrusora. Para la extrusión en fundido son particularmente adecuadas por ejemplo, las prensas extrusoras de un solo husillo o de doble husillo. Se prefiere una prensa extrusora de doble husillo.

35 En algunos casos, la energía mecánica introducida durante el mezclado mediante el dispositivo mezclador da lugar ya a una fusión de la mezcla, de modo que no debe calentarse el dispositivo mezclador. En caso contrario se calienta el dispositivo mezclador por regla general. La temperatura depende de las propiedades químicas y físicas de los componentes a y b, y - siempre que estén contenidos - B y/o C, y ha de seleccionarse de modo que se produzca una mezcla polimérica esencialmente fundida. Por otro lado, la temperatura no debe ser innecesariamente alta, para evitar un daño térmico de la mezcla polimérica. La energía mecánica introducida puede ser sin embargo también tan alta, que el dispositivo mezclador deba incluso enfriarse. Habitualmente se hace funcionar el dispositivo mezclador a 40 de 160 a 400, preferentemente a de 180 a 300 °C.

45 La masa moldeable usada de acuerdo con la invención se caracteriza porque su contenido en monómeros residuales no asciende a más de 2000 ppm, preferentemente a no más de 1000 ppm, de manera particularmente preferente a no más de 500 ppm. Por contenido en monómeros residuales ha de entenderse la proporción de monómeros que no han reaccionado (no se han introducido de manera polimerizada) en la masa moldeable.

50 Además de ello, la masa moldeable usada de acuerdo con la invención se caracteriza porque su contenido en agentes disolventes (tal como por ejemplo de etilbenceno, tolueno, etc.), asciende a no más de 1000 ppm, preferentemente a no más de 500 ppm, de manera particularmente preferente a no más de 200 ppm.

55 El bajo contenido en monómeros residuales y en agentes disolventes puede lograrse debido a que se usan procedimientos habituales para la reducción de monómeros residuales y agentes disolventes de masas fundidas poliméricas, tal como se describe por ejemplo en *Kunststoffhandbuch*, ed. R. Vieweg und G. Daumiller, vol. 4 "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag Múnich (1996), págs. 121 a 139. En estos procedimientos se usan aparatos de desgasificación típicos tales como por ejemplo evaporadores parciales, evaporadores planos, desgasificadores de cordón, evaporadores de capa delgada o prensas extrusoras desgasificadoras.

60 Mediante el bajo contenido en monómeros residuales así como contenido en agentes disolventes, la masa moldeable usada de acuerdo con la invención es de bajo olor y es adecuada por tanto de manera excelente para impresoras 3D en el ámbito de uso doméstico (*home-use*).

65 Además de ello, la masa moldeable no contiene más de 500 ppm, preferentemente no más de 400 ppm, de manera particularmente preferente no más de 300 ppm de metales de transición, tales como por ejemplo Fe, Mn y Zn. Las masas moldeables con un contenido bajo de este tipo en metales de transición pueden obtenerse por ejemplo debido a que, en el caso de que se usen iniciadores redox para el inicio de la polimerización de los polímeros contenidos en la masa moldeable, estos iniciadores redox se usen solo en bajas cantidades en combinación con

peróxidos. Además de ello, deberían estar contenidas por tanto en la masa moldeable solo bajas cantidades de minerales (por ejemplo pigmentos) que contienen metales de transición.

5 Para evitar una fuerte contracción el coeficiente de dilatación térmica lineal CLTE de la masa moldeable de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente por debajo de  $100 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ , de manera particularmente preferente por debajo de  $85 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ . Un CLTE de este tipo puede ajustarse mediante la adición de aditivos, en particular minerales C, como agentes de relleno y de refuerzo en forma de fibras o de polvo y/o pigmentos, preferentemente minerales finamente divididos con un tamaño de partícula promedio de  $< 500 \text{ }\mu\text{m}$ , preferentemente  $< 100 \text{ }\mu\text{m}$ , en cantidades de 0 a 40 % en peso, en cada caso con respecto a la masa moldeable total.

10 Son ejemplos de minerales adecuados (aditivos minerales) fibras de carbono, fibras de vidrio, ácido silícico amorfo, silicato de calcio (wollastonita), silicato de aluminio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo pulverizado, mica y feldespato.

15 Según una forma de realización particular la masa moldeable de acuerdo con la invención contiene:

de 40 a 100 % en peso de polímero A,  
de 0 a 60 % en peso de polímero B y  
de 0,1 a 40 % en peso de minerales C,  
20 respectivamente con respecto a la masa moldeable total, y dando como resultado la suma de A, B y C 100 % en peso.

Según otra forma de realización preferente la masa moldeable de acuerdo con la invención contiene:

25 de 40 a 100 % en peso de polímero A,  
de 0 a 60 % en peso de polímero B y  
de 0 a 40 % en peso de aditivos y agentes auxiliares C, en particular minerales C,  
respectivamente con respecto a la masa moldeable total, y dando como resultado la suma de A, B y C 100 % en peso.

30 Según otra forma de realización preferente la masa moldeable de acuerdo con la invención contiene:

de 40 a 99,9 % en peso de polímero A,  
de 0 a 59,9 % en peso de polímero B y  
de 0,1 a 40 % en peso de minerales C,  
35 respectivamente con respecto a la masa moldeable total, y dando como resultado la suma de A, B y C 100 % en peso.

Es particularmente preferente una masa moldeable de acuerdo con la invención que contiene:

40 de 70 a 100 % en peso de polímero A,  
de 0 a 30 % en peso de polímero B y  
de 0,2 a 30 % en peso de minerales C.

45 Es además de ello particularmente preferente una masa moldeable de acuerdo con la invención que contiene:

de 70 a 99,8 % en peso de polímero A,  
de 0 a 29,8 % en peso de polímero B y  
de 0,2 a 30 % en peso de minerales C,  
50 respectivamente con respecto a la masa moldeable total, y dando como resultado la suma de A, B y C 100 % en peso.

La viscosidad de la masa moldeable total en caso de velocidades de cizallamiento de 1 a 10 1/s y a temperaturas de 250 °C no es superior a  $1 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , preferentemente no superior a  $1 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , de manera particularmente preferente no superior a  $1 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ .

La velocidad volumétrica de fusión (MVR, medida según ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) asciende en general a más de 6 ml/10 min, preferentemente a más de 8 ml/10 min, de manera particularmente a más de 12 ml/10 min.

60 Las masas moldeables mencionadas anteriormente se usan de acuerdo con la invención para la producción de objetos tridimensionales de forma predeterminada con la ayuda de un dispositivo para la impresión en 3D. Otro objeto de la invención es por tanto el uso de las masas moldeables de acuerdo con la invención para la impresión en 3D.

65 A este respecto pueden usarse dispositivos adecuados para la impresión en 3D, en particular impresoras 3D para el uso doméstico (*home use*).

La estructuración de objeto tridimensional se produce en general mediante control por ordenador a partir de la masa moldeable fluida de acuerdo con la invención conforme a medidas y formas predeterminadas (CAD).

5 Para la fabricación del objeto tridimensional pueden usarse procedimientos habituales de la impresión 3D de acuerdo con el estado de la técnica, como se describen por ejemplo en los documentos EP-A 1015215 y US 2009/0295032.

10 Habitualmente se fluidifica en primer lugar la masa moldeable de acuerdo con la invención y se extrude, se aplican varias capas de la masa moldeable sobre una base tal como un soporte o una capa previa de la masa moldeable, y entonces se solidifica el material moldeado mediante enfriamiento por debajo de la temperatura de solidificación de la masa moldeable.

15 Las masas moldeables de acuerdo con la invención presentan una proporción de tenacidad/viscosidad optimizada y son adecuadas por tanto de manera excelente para la impresión en 3D. Otra ventaja para el ámbito de aplicación doméstico es que la masa moldeable tiene bajo olor, dado que ésta presenta solo un reducido contenido en monómeros residuales, así como contenido en agentes disolventes.

**REIVINDICACIONES**

1. Masa moldeable termoplástica para la impresión en 3D conteniendo componentes A, B y C:

- 5 A: del 40 al 100 % en peso de al menos un polímero A con una masa molar promedio Mw de 150.000 a 360.000 g/mol, seleccionado del grupo consistente en: poliestireno estándar, poliestireno de alto impacto (HIPS), copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-fenilmaleinimida, copolímeros de estireno-metacrilato de metilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-fenilmaleinimida, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo y copolímeros de estireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo, siendo en el poliestireno de alto impacto con contenido de poliestireno y caucho de dieno, la proporción de caucho de dieno de 5 a 12 % en peso y la proporción de poliestireno de 88 a 95 % en peso, y resultando su suma en un 100 % en peso;
- 10 B: del 0 a 60 % en peso de uno o varios polímeros B adicionales seleccionados de: policarbonatos, poliamidas, poli(met)acrilatos y poliésteres y copolímeros de compuesto aromático de vinilo-dieno (SBC),
- 15 C: de 0 a 50 % en peso de aditivos y agentes auxiliares habituales,

refiriéndose las proporciones de A, B y C respectivamente a la totalidad de la masa moldeable y dando como resultado su suma 100 % en peso,

- 20 **caracterizada por que** la viscosidad (medida según ISO 11443) de la masa moldeable en caso de velocidades de cizallamiento de 1 a 10 1/s y a temperaturas de 250 °C no es superior a  $1 \times 10^5$  Pa\*s y la velocidad volumétrica de fusión (MVR, medida según ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) asciende a más de 6 ml/10 min, el contenido de monómero residual no asciende a más de 2000 ppm, y el contenido de agente disolvente no asciende a más de 1000 ppm.

25 2. Masa moldeable de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** al menos la mitad de los polímeros contenidos en la masa moldeable son polímeros amorfos.

30 3. Masa moldeable de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** como polímero A se usa poliestireno de alto impacto y/o poliestireno estándar.

4. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene:

- 35 de 40 a 100 % en peso de polímero A,  
de 0 a 60 % en peso de polímero B y  
de 0,1 a 40 % en peso de minerales C.

5. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene:

- 40 de 70 a 100 % en peso de polímero A,  
de 0 a 30 % en peso de polímero B y  
de 0,2 a 30 % en peso de minerales C.

45 6. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** el coeficiente de dilatación térmica lineal CLTE es inferior a  $100 \times 10^{-6}$  1/K.

7. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** el contenido de metales de transición no asciende a más de 500 ppm.

50 8. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, que contiene:

- 55 de 40 a 99,9 % en peso de polímero A,  
de 0 a 59,9 % en peso de polímero B y  
de 0,1 a 40 % en peso de minerales C.

9. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene:

- 60 de 70 a 99,8 % en peso de polímero A,  
de 0 a 29,8 % en peso de polímero B y  
de 0,2 a 30 % en peso de minerales C.

10. Uso de la masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 para la impresión en 3D.

65 11. Uso de la masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 en impresoras 3D para el uso doméstico.