

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 660**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 25/04 (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/EP2014/078488**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091814**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2014 E 14818970 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 3083825**

54 Título: **Uso de masas moldeables basadas en copolímeros de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno para la impresión en 3D**

30 Prioridad:

18.12.2013 EP 13198149

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 2 726 660 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

5 Uso de masas moldeables basadas en copolímeros de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno para la impresión en 3D

La invención se refiere al uso de una masa moldeable basada en copolímeros de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno con proporción de tenacidad/viscosidad optimizada para la impresión en 3D.

10 El uso de termoplásticos amorfos para la impresión en 3D, en particular de ABS, se conoce. Así 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).

20 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 amorfos, poliésteres, PPS, PPE, PEEK, PEAK y mezclas de los mismos, preferentemente ABS. Para evitar fenómenos de contracción se usan preferentemente termoplásticos amorfos.

40 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 amorfos, 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 (3 - 8 % en peso). Para evitar la contracción se usan preferentemente polímeros amorfos, y dado el caso, materiales de relleno habituales.

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.

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 el uso de una masa moldeable para la impresión en 3D tal como se describe a continuación:

el objeto de la invención es el uso de masas moldeables para la impresión en 3D que contienen (o consistentes en) componentes A, B1, B2 y C:

55 A: de 5 a 100 % en peso de al menos un copolímero de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno A, en particular de un copolímero de bloque de estireno-butadieno, que contiene:

- 60 a) de 30 a 95 % en peso de al menos un compuesto aromático de vinilo, en particular estireno, y
b) de 5 a 70 % en peso de al menos un dieno, en particular butadieno, complementándose a) y b) dando lugar a 100 % en peso,

65 B1: de 0 a 95 % en peso de al menos un polímero B1 seleccionado del grupo consistente en: poliestireno estándar, poliestireno de alto impacto (HIPS), copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de α -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 α -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo, copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo y copolímeros de estireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo,

5 B2: de 0 a 60 % en peso de uno o varios polímeros B2 adicionales seleccionados de: policarbonatos, poliamidas, poli(met)acrilatos, poliésteres, poliolefinas parcialmente cristalinas y cloruro de polivinilo,

10 C: de 0 a 50 % en peso de aditivos y agentes auxiliares habituales, refiriéndose las proporciones de A, B1, B2 y C respectivamente a la totalidad de la masa moldeable y dando como resultado su suma 100 % en peso, 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 1×10^5 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 1000 ppm, y su contenido de agente disolvente no asciende a más de 1000 ppm.

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 5 al 100 % en peso, preferentemente a del 20 al 100 % en peso, de manera particularmente preferente a del 30 al 80 % en peso, de manera muy particularmente preferente a del 40 al 60 % en peso, con respecto a la masa moldeable total.

25 La proporción del componente B1 asciende en general a del 0 al 95 % en peso, preferentemente a del 0 al 80 % en peso, de manera particularmente preferente a del 20 al 70 % en peso, de manera muy particularmente preferente a del 40 al 60 % en peso, con respecto a la masa moldeable total.

En caso de existir polímero B1 en la masa moldeable, su proporción mínima asciende habitualmente al 0,1 % en peso.

30 La proporción del componente B2 asciende en general a de 0 a 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 B2 en la masa moldeable, su proporción mínima asciende habitualmente al 0,1 % en peso.

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

40 En caso de existir en la masa moldeable aditivos y/o agentes auxiliares C, su proporción mínima asciende habitualmente a 0,1 % en peso.

La suma de los componentes A y dado el caso B1, B2 y/o C da como resultado un 100 % en peso.

Es preferente una masa moldeable consistente en los componentes A, B1, B2 y C.

45 Es particularmente preferente una masa moldeable de acuerdo con la invención que contiene o consistente en los componentes A, B1 y C.

50 De manera también preferente la masa moldeable de acuerdo con la invención contiene esencialmente polímeros amorfos, es decir, al menos la mitad (al menos un 50 % en peso) de los polímeros contenidos en la masa moldeable son polímeros amorfos.

Copolímero de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno A

55 Los copolímeros de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno A usados de acuerdo con la invención presentan masas molares promedio M_w (peso promedio) de 80.000 a 300.000 g/mol, preferentemente 100.000 a 250.000 g/mol, de manera particularmente preferente de 120.000 a 200.000 g/mol. En este caso también un 20 % de los copolímeros de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno A pueden presentar masas molares mayores o menores a las mencionadas anteriormente, referido a la cantidad total de los copolímeros de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno A.

60 La determinación de la masa molar promedio en peso M_w se produce mediante GPC con detección UV.

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

65 El copolímero de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno A es preferentemente un copolímero de bloque de estireno-butadieno.

La proporción en peso del dieno en la totalidad del copolímero de bloque A se encuentra en el caso de la combinación de monómeros estireno/butadieno preferentemente en 15 - 65 % en peso, aquella del componente de compuesto aromático de vinilo de manera correspondiente preferentemente en 85 - 35 % en peso.

- 5 Son particularmente preferente los copolímeros de bloque de butadieno-estireno A con una composición monomérica de 25 - 60 % en peso de dieno y 75 - 40 % en peso de estireno.

Los copolímeros de bloque A se preparan preferentemente mediante polimerización aniónica secuencial.

- 10 Los copolímeros de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno A adecuados para la invención son conocidos. 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) o en K. Knoll, N. Nießner, ACS Symp. Ser. 696, 112 (1998).

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

- 20 De manera preferente se usan de acuerdo con la invención copolímeros de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno A1, los cuales contienen al menos dos bloques duros S1 y S2 de monómeros de compuesto aromático de vinilo y al menos un bloque blando entre ellos de dieno y dado el caso monómeros de compuesto aromático de vinilo, siendo la proporción de bloques duros de más de 40 % en peso, referido al copolímero de bloque total.

- 25 Como monómeros de compuesto aromático de vinilo pueden usarse tanto para los bloques duros S1 y S2, como también para los bloques blandos, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, etilestireno, terc-butilestireno, viniltolueno o mezclas de los mismos. Preferentemente se usa estireno.

- 30 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.

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

- 35 Los copolímeros de bloque A1 preferentes contiene 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.

- 40 Entre los bloques duros S1 y S2 pueden haber también varios bloques blandos. Se prefieren al menos 2, preferentemente estáticos, bloques blandos (B/S)₁ y (B/S)₂ con diferentes proporciones de monómeros de compuesto aromático de vinilo y de esta manera temperaturas de transición vítrea diferentes.

- 45 Los copolímeros de bloque A1 pueden presentar una estructura lineal o en forma de estrella.

- Como copolímero de bloque lineal A1 se usa preferentemente uno de la estructura S1-(B/S)₁-(B/S)₂-S2. La proporción molar del monómero de compuesto aromático de vinilo con respecto al dieno S/B se encuentra en el bloque (B/S)₁ preferentemente por debajo de 0,25 y en el bloque (B/S)₂ preferentemente en el intervalo de 0,5 a 2.

- 50 Como copolímeros de bloque A1 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 de compuesto aromático de vinilo mencionados.

- 55 Se prefieren particularmente copolímeros de bloque A1 en forma de estrella con estructuras, las cuales presentan al menos una rama de estrella con la serie de bloques S1-(B/S)₁-(B/S)₂ y al menos una rama de estrella con la serie de bloques S2-(B/S)₁-(B/S)₂ o que presentan al menos una rama de estrella con la serie de bloques S1-(B/S)₁-(B/S)₂-S3 y al menos una rama de estrella con la serie de bloques S2-(B/S)₁-(B/S)₂-S3. La proporción molar del monómero de compuesto aromático de vinilo con respecto a dieno S/B se encuentra en el bloque exterior (B/S)₁ preferentemente en el intervalo de 0,5 a 2 y en el bloque (B/S)₂ preferentemente por debajo de 0,5.

- 60 Los copolímeros de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno A1 son es particular copolímero de bloque de estireno-butadieno.

- 65 Los copolímeros de bloque A1 se preparan preferentemente mediante polimerización aniónica secuencial.

Los copolímeros de bloque A1 mencionados anteriormente son conocidos. Su preparación se describe por ejemplo en el documento WO 00/58380 A1 (páginas 4 a 6).

5 Otros copolímero de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno A (SBC) son copolímeros de bloque A2
 10 elásticos de caucho de al menos un monómero de compuesto aromático de vinilo que presenta al menos una unidad
 polimerizada, que presenta un bloque S que forma una fase dura y/o un monómero de dieno, una primera fase
 (blanda) elástica de caucho que forma un bloque B y al menos una unidad polimerizada de un monómero de
 compuesto aromático de vinilo, así como un elastómero que presenta un dieno, un bloque B/S que forma una fase
 blanda, estando la temperatura de transición vítrea T_g del bloque S por encima de 250 °C y la de los bloques B o
 B/S por debajo de 250 °C y seleccione la proporción de volumen de fase del bloque S con respecto al bloque B/S de
 tal manera que la proporción de la fase dura es en la totalidad del copolímero de bloque de 1 - 40 % en volumen y la
 proporción en peso del dieno de menos del 50 % en peso.

15 El bloque B/S que forma la fase blanda, de unidades de dieno y de compuesto aromático de vinilo, tiene una
 estructura estática, la cual puede lograrse mediante polimerización en presencia de un codisolvente o generador de
 aleatoriedad.

20 El copolímero de bloque A2 usado de acuerdo con la invención puede representarse por ejemplo mediante una de
 las fórmulas generales 1 a 11:

- 20 (1) $(S-B/S)_n$;
 (2) $(S-B/S)_n-S$;
 (3) $B/S-(S-B/S)_n$;
 (4) $X-[(S-B/S)_n]_{m+1}$;
 25 (5) $X-[(B/S-S)_n]_{m+1}$;
 (6) $X-[(S-B/S)_n-S]_{m+1}$;
 (7) $X-[(B/S-S)_n-B/S]_{m+1}$;
 (8) $Y-[(S-B/S)_n]_{m+1}$;
 (9) $Y-[(B/S-S)_n]_{m+1}$;
 30 (10) $Y-[(S-B/S)_n-S]_{m+1}$;
 (11) $Y-[(B/S-S)_n-B/S]_{m+1}$;

representando

35 S un bloque de compuesto aromático de vinilo,
 B/S la fase blanda de un bloque estructurado de manera estadística a partir de unidades de dieno y de
 compuesto aromático de vinilo,
 X el resto de un iniciador n-funcional,
 Y el resto de un agente de acoplamiento
 40 m-funcional y significando m, n números naturales de 1 a 10.

45 Es preferente un copolímero de bloque A2 de una de las fórmulas generales $S-B/S-S$, $X-[-B/S-S]_2$ e $Y-[-B/S-S]_2$
 (significado de las abreviaturas como previamente) y de manera particularmente preferente un copolímero de
 bloque, cuya fase blanda está dividida de bloques

- 50 (12) $(B/S)_1-(B/S)_2$;
 (13) $(B/S)_1-(B/S)_2-(B/S)_1$;
 (14) $(B/S)_1-(B/S)_2-(B/S)_3$;

representando los índices 1, 2, 3 diferentes estructuras en el sentido de que la proporción de compuesto aromático
 de vinilo/dieno es diferente en los bloques B/S individuales o cambia de manera continua dentro de un bloque entre
 los límites $(B/S)_1$ / $(B/S)_2$, encontrándose la temperatura de transición vítrea T_g de cada bloque parcial por debajo de
 25 °C.

55 Un copolímero de bloque A2, el cual presenta varios bloques B/S y/o S con diferente masa molar por molécula, es
 igualmente preferente.

60 De igual manera puede pasar al lugar de un bloque S estructurado exclusivamente a partir de unidades de
 compuesto aromático de vinilo, un bloque B, dado que en general solo es importante que se forma un copolímero de
 bloque A2 elástico de caucho. Estos copolímeros pueden tener por ejemplo las estructuras (15) a (18)

- 65 (15) B-(B/S)
 (16) (B/S)-B-(B/S)
 (17) $(B/S)_1B-(B/S)_2$
 (18) $B-(B/S)_1-(B/S)_2$.

Son preferentes como compuesto aromático de vinilo, estireno, y además de ello α -metilestireno y viniltolueno, así como mezclas de estos compuestos. Son dienos preferentes butadieno e isopreno, además de ello piperileno, 1-fenilbutadieno, así como mezclas de estos compuestos.

5 Una combinación de monómeros particularmente preferentes es butadieno y estireno. Todas las indicaciones de peso y de volumen que se hagan a continuación se refieren a esta combinación; en caso de usarse los equivalentes técnicos de estireno y butadieno han de calcularse dado el caso correspondientemente las indicaciones.

10 El bloque blando está estructurado preferentemente a partir de 75 - 30 % en peso de estireno y 25 - 70 % en peso de butadieno. De manera particularmente preferente un bloque blando tiene una proporción de butadieno de entre 35 y 70 % y una proporción de estireno de entre 65 y 30 %.

15 La proporción en peso del dieno en la totalidad del copolímero de bloque A2 se encuentra en el caso de la combinación de monómeros estireno/butadieno preferentemente en 15 - 65 % en peso, aquella del componente de compuesto aromático de vinilo de manera correspondiente preferentemente en 85 - 35 % en peso.

Son particularmente preferentes los copolímeros de bloque de butadieno-estireno A2 con una composición monomérica de 25 - 60 % en peso de dieno y 75 - 40 % en peso de estireno.

20 Para las propiedades mecánicas es de importancia decisiva la proporción en volumen de la fase blanda en el cuerpo sólido. La proporción en volumen de la fase blanda estructurada a partir de secuencias de dieno y compuesto aromático de vinilo se encuentra de acuerdo con la invención en 60 - 99, preferentemente en 70 - 90 y de manera particularmente preferente en 80 - 90 % en volumen. Los bloques A resultantes de los monómeros de compuesto aromático de vinilo forman la fase dura, cuya proporción en volumen es de correspondientemente 1-40, preferentemente 10-35 y de manera particularmente preferente 15-30 % en volumen.

30 Se hace referencia a que entre las proporciones de cantidades mencionadas arriba de compuesto aromático de vinilo y dieno, los valores límite indicados anteriormente de los volúmenes de fase y de la composición, que resulta de los intervalos de acuerdo con la invención de la temperatura de transición vítrea, no existe una coincidencia estricta, dado que se trata en cada caso correspondientemente de valores numéricos redondeados a decenas completas. Este podría ser más bien el caso solo casualmente.

35 La proporción en volumen de las dos fases puede medirse mediante microscopia electrónica contrastada o espectroscopia NMR de cuerpos sólidos. La proporción de los bloques de compuesto aromático de vinilo puede determinarse de acuerdo con degradación de osmio de la proporción de polidieno mediante precipitación y equilibrado. La futura proporción de fases de un polímero puede calcularse también a partir de las cantidades de monómero usadas, cuando se deja polimerizar por completo en cada caso.

40 El copolímero de bloque A2 se define inequívocamente a través del cociente de la proporción de volumen en porcentaje de la fase blanda formada a partir de los bloques B/S y la proporción de unidades de dieno en la fase blanda, que se encuentra para la combinación estireno/butadieno entre 25 y 70 % en peso.

45 Mediante la incorporación estática de los compuestos aromáticos de vinilo en el bloque blando del copolímero de bloque y el uso de bases de Lewis durante la polimerización, se influye en la temperatura de transición vítrea (T_g). La temperatura de transición vítrea de la totalidad de copolímero de bloque A2 es de preferentemente - 50 a +25 °C, preferentemente de -50 a +5 °C.

50 El peso molecular del bloque S es de preferentemente 1000 a 200.000, en particular de 3.000 y 80.000 [g/mol]. Dentro de una molécula los bloques S pueden tener diferente masa molar.

El peso molecular del bloque B/S es preferentemente de 2.000 a 250.000 [g/mol]; son preferentes valores de 5.000 a 150.000 [g/mol].

55 También el bloque B/S puede ocupar tal como el bloque S dentro de una molécula diferentes valores de peso molecular.

60 El centro de acoplamiento X se forma mediante la reacción de los extremos de cadena aniónicos vivos con al menos un agente de acoplamiento bifuncional. Se encuentran ejemplos de este tipo de compuestos en los documentos USPSen 3 985 830, 3 280 084, 3 637 554 y 4 091 053. De manera preferente se usan por ejemplo glicéridos epoxidados tales como aceite de linaza o aceite de soja; es adecuado también el divinilbenceno. Se adecuan especialmente para la dimerización diclorodialquilsilanos, dialdehídos tales como Tereftalaldehído y esterés como formiato o benzoato de etilo.

65 Son estructuras de polímero A2 preferentes S-B/S-S, X-[-B/S-S]₂ und Y-[-B/S-S]₂, pudiendo estar dividido el bloque estadístico B/S mismo nuevamente de bloques B1/S1-B2/S2-B3/S3-... El bloque estadístico consiste preferentemente en de 2 a 15 bloques parciales, de manera particularmente preferente en de 3 a 10 bloques

parciales.

Los copolímeros de bloque A2 descritos anteriormente pueden obtenerse igualmente mediante polimerización aniónica.

5 Los copolímeros de bloque A2 mencionados anteriormente son conocidos. Su preparación se describe por ejemplo en las publicaciones WO 95/35335 A1 (páginas 5 a 9) y WO 96/20248 A1 (páginas 7 a 10).

Polímero B1

10 Los poliestirenos de alto impacto (HIPS) y poliestirenos estándar (GPPS) adecuados como polímero B1, 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).

15 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.

20 El poliestireno estándar adecuado se preparara de acuerdo con el procedimiento de la polimerización aniónica o por radicales. La inconsistencia del polímero influenciado mediante el procedimiento 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 Mw de 50.000 a 500.000 g/mol, y que dado el caso están provistos también de aditivos, como por ejemplo aceite mineral (por ejemplo, aceite mineral blanco), estabilizante, agentes antiestáticos, agentes ignífugantes o ceras.

30 Los copolímeros SAN y los copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo (AMSAN) usados como polímero B1 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 a 70 % en peso de estireno (S) o de α -metilestireno (AMS), resultando la suma de estireno o de α -metilestireno y acrilonitrilo en 100 % en peso.

35 Los copolímeros SAN y AMSAN usados presentan en general una masa molar promedio Mw 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. Se adecuan como copolímeros SAN, copolímeros SAN comerciales, como por ejemplo Luran® de la empresa Styrolution.

40 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.

45 Los copolímeros SMMA usados de acuerdo con la invención como polímero B1 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.

50 Los copolímeros SMSA usados de acuerdo con la invención como polímero B1 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.

55 Los polímeros B1 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.

65 Preferentemente se usa como polímero B1 poliestireno de alto impacto y/o poliestireno estándar.

Polímero B2

La masa moldeable de acuerdo con la invención puede contener dado el caso al menos un polímero B2 seleccionado de policarbonatos, poliamidas, poli(met)acrilatos, poliésteres, poliolefinas parcialmente cristalinas, cloruro de polivinilideno y cloruro de polivinilo.

Los policarbonatos adecuados como polímero B2 son en sí conocidos. 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.

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.

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).

Los poliésteres adecuados como polímero B2 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.

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.

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.

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.

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 adecuados como polímero B2 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.

Son polímeros B adecuados además de ello, 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 hexametildiamina y/o 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina y/o isoformondiamina, y sus composiciones se conocen en principio (véase Encyclopedia of Polymers, vol. 11, pág. 315 y siguientes).

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

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.

Son adecuadas además de ello poliamidas, las cuales se obtienen mediante reacción de ácidos dicarboxílicos con una o varias diaminas. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son por ejemplo ácidos alcanodicarboxílicos con 6 a 12, en particular del 6 a 10 átomos de carbono, en particular ácido adípico. Las diaminas adecuadas son por ejemplo alcanodiaminas 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 preparación de tales poliamidas. Puede ser ventajoso preparar separadamente las poliamidas mencionadas y usar sus mezclas.

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-38 094, EP-A-38 582 y EP-A-39 524.

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 α , ω -aminoácidos o anhídridos N-carboxílicos (anhídridos de Leuchs) de aminoácidos.

Son particularmente preferentes copoliamidas B parcialmente aromáticas que 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, las cuales se derivan de ácido tereftálico y hexametilendiamina, las copoliamidas parcialmente aromáticas contienen unidades, que se derivan de ϵ -caprolactama y/o unidades, que se derivan de ácido adípico y hexametilendiamina.

La proporción de unidades, que se derivan de ϵ -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.

Las copoliamidas pueden contener también tanto unidades de ϵ -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 ϵ -caprolactama y de ácido adípico y hexametilendiamina, no está sujeta a este respecto a ninguna limitación especial.

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 ϵ -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 ϵ -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.

De acuerdo con la invención pueden usarse como polímero B2 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.

Son adecuadas también como polímero B2 poliolefinas parcialmente cristalinas, preferentemente homopolímeros y copolímeros de olefinas C1-C8 como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Son poliolefinas adecuadas según esto, por ejemplo

polietileno, polipropileno, 1-polibuteno o poli-4-metil-1-penteno. En general se diferencia en el caso de polietileno (PE) entre PE de alta densidad (HDPE, del inglés High-Density-PE), PE de baja densidad (LDPE, del inglés Low-Density-PE) y PE lineal de baja densidad (LLDPE, del inglés linear-low-density-PE).

- 5 Las poliolefinas adecuadas como componente B2 son polietileno, polipropileno y poli-4-metil-1-penteno, en particular polietileno y polipropileno.

Pueden usarse además de ello como polímero B2 polímeros halogenados, como cloruro de polivinilideno y cloruro de polivinilo (PVC). El PVC se usa preferente modificado. Para la modificación se usan plastificantes de bajo peso molecular (por ejemplo, ftalato de dioctilo, adipato de dioctilo) y/o compuestos poliméricos.

10 El PVC puede prepararse mediante polimerización en procedimiento de polimerización en suspensión, emulsión o masa. Las mezclas de PVC con plastificantes contienen normalmente también estabilizantes de procesamiento.

- 15 Un PVC procesable sin plastificante se prepara preferentemente mediante polimerización (en suspensión) por injerto de cloruro de vinilo sobre un elastómero. El elastómero puede consistir en polibutadieno y/o caucho de poliacrilato.

Aditivos y/o agentes auxiliares C

20 La masa moldeable de acuerdo con la invención puede contener dado el caso aditivos y/o agentes auxiliares 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 a no más del 40 % en peso.

30 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.

35 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.

40 Además de ello pueden añadirse como sustancias colorantes, sustancias colorantes orgánicas, tales como nigrosina, pigmentos tales como dióxido de titanio, ftalocianinas, azul ultramarino y negro de humo, así como sustancias de relleno 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.

45 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.

50 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 pentaeritrol) 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.

55 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 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.

60 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.

65 La preparación de las masas moldeables de acuerdo con la invención a partir de los componentes A y dado el caso otros polímeros B1 y B2, así como aditivos y/o agentes auxiliares C puede realizarse según todos los procedimientos conocidos. Preferentemente se efectúa, no obstante, la mezcla de los componentes mediante mezcla por fusión, por

ejemplo extrusión conjunta, amasado o laminado de los componentes. Esto se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 160 a 400 °C, preferentemente de 180 a 280 °C. La preparación de las masas moldeables de acuerdo con la invención puede producirse de acuerdo con procedimientos conocidos.

5 De manera conveniente se usan para ello prensas extrusoras, por ejemplo, prensas extrusoras de un solo husillo o de doble husillo u otros dispositivos plastificantes como molinos de Brabender o molinos Banbury.

10 La masa moldeable usada de acuerdo con la invención se caracteriza porque su contenido en monómeros residuales no asciende a más de 1000 ppm, preferentemente a no más de 500 ppm, de manera particularmente preferente a no más de 250 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.

15 El contenido en monómeros residuales reducido se debe por un lado a que los copolímeros de bloque A contenidos en la masa moldeable se preparan preferentemente mediante polimerización aniónica, de manera que los monómeros añadidos pueden introducirse por polimerización por completo en la cadena de polímeros creciente.

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, ciclohexano, 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.

20 El bajo contenido en monómeros residuales y en agentes disolventes puede lograrse también 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.

25 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).

30 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 100×10^{-6} 1/K, de manera particularmente preferente por debajo de 85×10^{-6} 1/K. Un CLTE de este tipo puede ajustarse mediante la adición de aditivos, en particular minerales (aditivos 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 µm, preferentemente <100 µm, en cantidades de 0 a 40 % en peso, en cada caso con respecto a la masa moldeable total.

35 En caso de no contener la masa moldeable de acuerdo con la invención como aditivo C nada o solo cantidades reducidas (de 0 a 10 % en peso, referido a la totalidad de la masa moldeable) de minerales, como agentes de relleno y de refuerzo en forma de fibras o de polvo y/o pigmentos, en la masa moldeable la proporción de dieno b) del copolímero de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno A no es de más de 35 % en peso, preferentemente no más de 30 % en peso, de manera particularmente preferente no más de 25 % en peso.

40 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.

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

45 de 20 a 100 % en peso de copolímero de bloque A,
 50 de 0 a 80 % en peso de polímero B1, en particular poliestireno estándar y/o poliestireno de alto impacto,
 de 0 a 30 % en peso de polímero B2, y
 de 0,1 a 40 % en peso de minerales C,
 respectivamente con respecto a la masa moldeable total, y dando como resultado la suma de A; B1, B2 y C 100 % en peso.

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

60 de 20 a 100 % en peso de copolímero de bloque A,
 de 0 a 80 % en peso de polímero B1, en particular poliestireno estándar y/o poliestireno de alto impacto,
 de 0 a 30 % en peso de polímero B2, 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; B1, B2 y C 100 % en peso.

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

de 20 a 99,9 % en peso de copolímero de bloque A,
 de 0 a 79,9 % en peso de polímero B1, en particular poliestireno estándar y/o poliestireno de alto impacto,
 de 0 a 30 % en peso de polímero B2, y
 de 0,1 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;
 B1, B2 y C 100 % en peso.

Es preferente además de ello una masa moldeable de la forma de realización mencionada anteriormente en la cual
 no hay contenido polímero B2.

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

de 30 a 80 % en peso de copolímero de bloque A,
 de 20 a 70 % en peso de polímero B1, en particular poliestireno estándar y/o poliestireno de alto impacto,
 de 0,2 a 30 % en peso de minerales C,
 respectivamente con respecto a la masa moldeable total, y dando como resultado la suma de A; B1 y C 100 %
 en peso.

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

de 30 a 79,8 % en peso de copolímero de bloque A,
 de 20 a 69,8 % en peso de polímero B1, en particular poliestireno estándar y/o poliestireno de alto impacto,
 de 0,2 a 30 % en peso de minerales C,
 respectivamente con respecto a la masa moldeable total, y dando como resultado la suma de A; B1 y C 100 %
 en peso.

En caso de que en las masas moldeables preferentes mencionadas anteriormente, la proporción de los minerales C
 sea inferior a 10 % en peso, la proporción de dieno b) del copolímero de bloque de compuesto aromático de vinilo-
 dieno A no es de más de 35 % en peso, preferentemente no más de 30 % en peso, de manera particularmente
 preferente no más de 25 % 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 1×10^5 Pa*s, preferentemente no superior a 1×10^4 Pa*s, de manera particularmente
 preferente no superior a 1×10^3 Pa*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.

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.

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).

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.

Habitualmente se fluidifica en primer lugar la masa moldeable 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.

Las masas moldeables usadas 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. Uso de masas moldeables para la impresión en 3D que contienen componentes A, B1, B2 y C:

5 A: de 5 a 100 % en peso de al menos un copolímero de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno A₁,
conteniendo:

a) del 30 al 95 % en peso de al menos un compuesto aromático de vinilo, y

b) del 5 al 70 % en peso de al menos un dieno,

10 complementándose a) y b) dando lugar a 100 % en peso, B1: de 0 a 95 % en peso de al menos un polímero B1
seleccionado del grupo consistente en: poliestireno estándar, poliestireno de alto impacto (HIPS), copolímeros de
estireno-acrilonitrilo, copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-anhídrido maleico,
15 copolímeros de estireno-fenilmaleinimida, copolímeros de estireno-metacrilato de metilo, copolímeros de
estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-fenilmaleinimida, copolímeros de α -
metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo, copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo y
copolímeros de estireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo,

B2: de 0 a 60 % en peso de uno o varios polímeros B2 adicionales seleccionados de: policarbonatos, poliamidas,
20 poli(met)acrilatos, poliésteres, poliolefinas parcialmente cristalinas y cloruro de polivinilo,

C: de 0 a 50 % en peso de aditivos y agentes auxiliares habituales,
refiriéndose las proporciones de A, B1, B2 y C respectivamente a la totalidad de la masa moldeable y dando
como resultado su suma 100 % en peso,

25 **caracterizado 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 1×10^5 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 en monómeros residuales de la masa moldeable no asciende a más de 1000 ppm, y
su contenido en agente disolvente no asciende a más de 1000 ppm.

30 2. Uso de una masa moldeable según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el copolímero de bloque A es un
copolímero de bloque de estireno-butadieno.

3. Uso de una masa moldeable según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la masa moldeable contiene:

35 de 20 a 100 % en peso de copolímero de bloque A,
de 0 a 80 % en peso de polímero B1,
de 0 a 30 % en peso de polímero B2, y
de 0,1 a 40 % en peso de minerales C,
respectivamente con respecto a la masa moldeable total, y dando como resultado la suma de A, B1, B2 y C 100
40 % en peso

4. Uso de una masa moldeable según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la masa moldeable
contiene:

45 de 30 a 80 % en peso de copolímero de bloque A,
de 20 a 70 % en peso de polímero B1,
de 0,2 a 30 % en peso de minerales C,
respectivamente con respecto a la masa moldeable total, y dando como resultado la suma de A, B1 y C 100 %
en peso.

50 5. Uso de una masa moldeable según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el copolímero de
bloque A es un copolímero de bloque preparado mediante polimerización aniónica.

6. Uso de una masa moldeable según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el coeficiente de
dilatación térmica lineal CLTE es inferior a 100×10^{-6} 1/K.

55 7. Uso de una masa moldeable según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la masa moldeable
contiene:

60 de 20 a 99,9 % en peso de copolímero de bloque A,
de 0,1 a 79,9 % en peso de polímero B1,
de 0 a 30 % en peso de polímero B2, y
de 0,1 a 40 % en peso de minerales C.

8. Uso de una masa moldeable según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la masa moldeable
65 contiene:

de 30 a 79,8 % en peso de copolímero de bloque A,
de 20 a 69,8 % en peso de polímero B1,
de 0,2 a 30 % en peso de minerales C.

- 5 9. Uso de una masa moldeable según una de las reivindicaciones 1 a 8 en impresoras 3D para el uso doméstico.