(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
01. November 2018 (01.11.2018)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/197392 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08L 75/06 (2006.01) *B29C 64/153* (2017.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/060299

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. April 2018 (23.04.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
17167681.0 24. April 2017 (24.04.2017) EP

(71) Anmelder: **COVESTRO DEUTSCHLAND AG** [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: **ACHTEN, Dirk**; Salamanderweg 43, 51375 Leverkusen (DE). **BÜSGEN, Thomas**; Am Mühlenbach 66, 51377 Leverkusen (DE). **METTMANN, Bettina**; Mühlenbuschweg 38, 41542 Dormagen (DE). **KESSLER, Michael**; Waldorfer Straße 4, 50969 Köln (DE). **REICHERT, Peter**; Frau-Holle-Weg 2, 41541 Dormagen (DE). **WAGNER, Roland**; Weißdornweg 18, 51375 Leverkusen (DE).

(74) Anwalt: **LEVPAT**; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) **Title:** ADDITIVE PRODUCTION PROCESS USING A MIXED THERMOPLASTIC CONSTRUCTION MATERIAL

(54) **Bezeichnung:** ADDITIVES FERTIGUNGSVERFAHREN MIT EINEM GEMISCHTEN THERMOPLASTISCHEN AUFBAUMATERIAL

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for producing an object, comprising the step of producing the object according to an additive production process from a construction material, wherein the construction material comprises a mixture of a plurality of powdery thermoplastic materials which are different from one another due to at least one mechanical property and at least one thermoplastic material is a thermoplastic polyurethane material. The invention also relates to an object obtained according to said method.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands, umfassend den Schritt der Herstellung des Gegenstands mittels eines additiven Fertigungsverfahrens aus einem Aufbaumaterial, wobei das Aufbaumaterial eine Mischung einer Mehrzahl von pulverförmigen thermoplastischen Materialien umfasst, welche sich durch wenigstens eine mechanische Eigenschaft jeweils voneinander unterscheiden und wenigstens ein thermoplastisches Material ein thermoplastisches Polyurethan-Material ist. Die Erfindung betrifft ebenfalls einen durch das Verfahren erhältlichen Gegenstand.

WO 2018/197392 A1

Additives Fertigungsverfahren mit einem gemischten thermoplastischen Aufbaumaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands, umfassend den Schritt der Herstellung des Gegenstands mittels eines additiven Fertigungsverfahrens aus einem Aufbaumaterial, wobei das Aufbaumaterial eine Mischung einer Mehrzahl von pulverförmigen thermoplastischen Materialien umfasst, welche sich durch wenigstens eine mechanische Eigenschaft jeweils voneinander unterscheiden und wenigstens ein thermoplastisches Material ein thermoplastisches Polyurethan-Material ist. Die Erfindung betrifft ebenfalls einen durch das Verfahren erhältlichen Gegenstand.

Der Einsatz von mehreren Materialien in einem additiven Fertigungsverfahren, auch als Multimaterial-3D-Druck bezeichnet, ist im Stand der Technik unter anderem im Zusammenhang mit später zu entfernenden Stützstrukturen bekannt. So können der herzustellende Gegenstand selbst aus einem nicht wasserlöslichen Material und die Stützstrukturen aus einem wasserlöslichen Material aufgebaut sein. Durch Herauslösen der Stützstrukturen wird dann der eigentliche Gegenstand erhalten.

EP 1 460 108 A1 offenbart ein Sinterpulver zum selektiven Laser-Sintern, wobei das Pulver zumindest ein Polyamid und zumindest ein Poly(N-methylmethacrylimid) (PMMI), ein Polymethylmethacrylat (PMMA) und/oder ein PMMI-PMMA-Copolymer aufweist.

Wenn unterschiedliche thermoplastische Materialien in einem Multimaterial-3D-Druckverfahren eingesetzt werden sollen, müssen die Verarbeitungsparameter während des Druckvorgangs einen Bereich umfassen, der sämtliches eingesetzte Material betrifft. So muss zum Beispiel die Verarbeitungstemperatur derart gewählt sein, dass sämtliches Material schmilzt. Im Fall von Polyamiden liegen die Schmelzpunkte des Materials jedoch zum Teil weit auseinander: PA 6.6 (260 °C), PA 6.10 (240 °C), PA 6 (220 °C), PA 6.12 (218 °C), PA 11 (198 °C) und PA 12 (178 °C). Somit sind einer Feinabstimmung des Aufbaumaterials durch Mischen verschiedener Polyamide gewisse Grenzen gesetzt.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, mindestens einen Nachteil des Standes der Technik wenigstens zu einem Teil zu überwinden. Weiterhin stellt sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe, ein additives Herstellungsverfahren anzugeben, in dem die mechanischen und/oder chemischen Eigenschaften des damit hergestellten Gegenstandes variiert werden können bei gleichzeitig möglichst hoher stoffschlüssiger Verbindung der einzelnen Aufbaulagen innerhalb des Gegenstands. Des Weiteren war eine Aufgabe der Erfindung, einen Gegenstand möglichst kosteneffizient und/oder individualisiert und/oder ressourcenschonend herstellen zu können.

Erfindungsgemäß gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs

1 und durch einen Gegenstand mit dem Merkmalen des Anspruchs 14. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben. Sie können beliebig kombiniert werden, sofern sich aus dem Kontext nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

In einem Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands, umfassend den Schritt der Herstellung des Gegenstands mittels eines additiven Fertigungsverfahrens aus einem Aufbaumaterial, umfasst das Aufbaumaterial eine Mischung einer Mehrzahl von pulverförmigen thermoplastischen Materialien, welche sich durch wenigstens eine mechanische Eigenschaft jeweils voneinander unterscheiden und wenigstens ein thermoplastisches Material ist ein thermoplastisches Polyurethan-Material.

Die unterscheidende mechanische Eigenschaft kann beispielsweise ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus: Shore-Härte (DIN ISO 7619-1), Reißfestigkeit (DIN 53504, 200 mm/min), Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min), Spannung bei 100 % Dehnung (DIN 53504, 200 mm/min), Spannung bei 300 % Dehnung (DIN 53504, 200 mm/min), Rückprallelastizität (ISO 4662) oder einer Kombination aus mindestens zwei hiervon.

Das Aufbaumaterial kann beispielsweise 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 sich in wenigstens einer mechanischen Eigenschaft unterscheidenden pulverförmigen thermoplastischen Materialien umfassen. Beispiele für geeignete Gewichtsanteile, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Aufbaumaterials und wobei die Summe der Gewichtsanteile ≤ 100 Gewichts-% ergibt, sind (TPM = thermoplastisches Material):

1. TPM [Gew.-%]	2. TPM [Gew.-%]	3. TPM [Gew.-%]	4. TPM [Gew.-%]
≥ 10 – ≤ 90	≥ 10 – ≤ 90	-	-
≥ 30 – ≤ 70	≥ 30 – ≤ 70	-	-
≥ 40 – ≤ 60	≥ 40 – ≤ 60	-	-
≥ 10 – ≤ 80	≥ 10 – ≤ 80	≥ 10 – ≤ 80	-
≥ 10 – ≤ 70	≥ 10 – ≤ 70	≥ 20 – ≤ 80	-
≥ 40 – ≤ 59	≥ 40 – ≤ 59	≥ 1 – ≤ 20	-
≥ 10 – ≤ 70	≥ 10 – ≤ 70	≥ 10 – ≤ 70	≥ 10 – ≤ 70
≥ 20 – ≤ 70	≥ 10 – ≤ 60	≥ 10 – ≤ 60	≥ 10 – ≤ 60
≥ 30 – ≤ 78	≥ 20 – ≤ 68	≥ 1 – ≤ 49	≥ 1 – ≤ 49

Neben den thermoplastischen Materialien kann das Aufbaumaterial noch weitere Additive wie Füllstoffe, Stabilisatoren und dergleichen enthalten. Der Gesamtgehalt an Additiven im Aufbaumaterial kann beispielsweise ≥ 0,1 Gewichts-% bis ≤ 50 Gewichts-%, bevorzugt ≥ 0,5 Gewichts-% bis ≤ 30 Gewichts-%, betragen.

Das Aufbaumaterial kann vor Beginn der Herstellung des Gegenstands mittels des additiven Fertigungsverfahrens als Gemisch der verschiedenen thermoplastischen Materialien bereitgestellt

werden. Als Gemische kommen beispielsweise Pulvergemische für Lasersinterverfahren in Betracht. Es ist alternativ möglich, dass das Aufbaumaterial während der Herstellung des Gegenstands mittels des additiven Fertigungsverfahrens aus den verschiedenen thermoplastischen Materialien in situ gemischt wird. Vorzugsweise ist in dieser Ausführungsform das Mischungsverhältnis der verschiedenen thermoplastischen Materialien zeitlich beziehungsweise räumlich, in Bezug auf einzelne Lagen oder in Bezug auf einzelne Volumenelemente (Voxel) einer Lage, veränderlich. Dann können Gegenstände mit räumlich variierenden mechanischen Eigenschaften hergestellt werden.

Es ist bevorzugt, dass mindestens 90 Gewichts-% der Partikel der eingesetzten pulverförmigen Materialien einen Teilchendurchmesser von ≤ 0.25 mm, bevorzugt ≤ 0.2 mm, besonders bevorzugt ≤ 0.15 mm aufweisen.

Für die Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren thermoplastischen Polyurethane geeignete Polyisocyanate können symmetrische Polyisocyanate, nicht-symmetrische Polyisocyanate oder deren Mischungen sein. Beispiele für symmetrische Polyisocyanate sind 4,4'-MDI, Decandiisocyanat, Hexandiisocyanat (HDI), Petandiisocyanat (PDI) und Butandiisocyanat (BDI)

Bei nicht-symmetrischen Polyisocyanaten ist die sterische Umgebung einer NCO-Gruppe im Molekül von der sterischen Umgebung einer weiteren NCO Gruppe verschieden. Es reagiert dann eine Isocyanatgruppe schneller mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, beispielsweise OH-Gruppen, während die verbleibende Isocyanatgruppe weniger reaktiv ist. Eine Folge des nicht-symmetrischen Aufbaus des Polyisocyanats ist, dass die mit diesen Polyisocyanaten aufgebauten Polyurethane auch eine weniger gerade Struktur aufweisen.

Beispiele geeigneter nicht-symmetrischer Polyisocyanate sind 2,2,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, nicht-symmetrische Isomere des Dicyclohexylmethandiisocyanat (H_{12}-MDI), nicht-symmetrische Isomere des 1,4-Diisocyanatocyclohexan, nicht-symmetrische Isomere des 1,3-Diisocyanatocyclohexan, nicht-symmetrische Isomere des 1,2-Diisocyanatocyclohexan, nicht-symmetrische Isomere des 1,3-Diisocyanatocyclopentan, nicht-symmetrische Isomere des 1,2-Diisocyanatocyclopentan, nicht-symmetrische Isomere des 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(2-isocyanatoeth-1-yl)-cyclohexan, 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan,

Norbonandiisocyanatomethyl, 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI), 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) sowie Derivate der aufgeführten Diisocyanate, insbesondere dimerisierte oder trimerisierte Typen.

Bevorzugt sind 4,4'-MDI, H_{12}-MDI, HDI, PDI oder eine Mischung enthaltend IPDI und/oder H_{12}-MDI und HDI und/oder PDI als Polyisocyanatkomponente.

Die Polyolkomponente kann ein Polyol enthalten, das ausgewählt ist aus der Gruppe: Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polyetheresterpolyole, Polycarbonatpolyole oder einer Kombination aus mindestens zwei hiervon.

Gegebenenfalls können bei der Reaktion zu den Polyurethanen weiterhin Diole des Molekulargewichtsbereichs von $\geq$ 62 bis $\leq$ 600 g/mol als Kettenverlängerungsmittel eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Aufbaumaterial ein erstes pulverförmiges thermoplastisches Material und ein zweites pulverförmiges thermoplastisches Material, wobei das erste pulverförmige thermoplastische Material ein erstes Polyurethan-Material ist und das zweite pulverförmige thermoplastische Material ein zweites Polyurethan-Material, ein Polycarbonat-Material, ein Polyester-Material oder ein Polyamid-Material ist. Es ist in dieser Ausführungsform bevorzugt, dass das erste pulverförmige thermoplastische Material in einer Menge von $\geq$ 40 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Aufbaumaterials, vorliegt.

Thermoplastische Polyurethane haben im Fall des Einsatzes eines ersten und eines zweiten Polyurethan-Materials den Vorteil, dass Materialien in einem vergleichsweise kleinen Fenster der Verarbeitungsbedingungen, insbesondere der Verarbeitungstemperatur, eine große Bandbreite an mechanischen und/oder chemischen Eigenschaften zur Verfügung steht. So lassen sich unterschiedliche thermoplastische Polyurethane mit eine Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von $\geq$ 40A bis $\leq$ 90D in einem Temperaturbereich von $\geq$ 180 °C bis $\leq$ 260 °C gemeinsam verarbeiten, wobei das nach dem Aufschmelzen und Abkühlen erhaltene Material bevorzugt eine Shore-Härte aufweist, welche zwischen der größten und der kleinsten Härte der eingesetzten Polyurethane liegt und/oder eine Reißdehnung aufweist, welche zwischen der größten und der kleinsten Reißdehnung der eingesetzten Polyurethane liegt. Dieses ermöglicht eine feine Abstimmung der Polyurethaneigenschaften, welche selbstverständlich auch im herzustellenden Gegenstand selbst räumlich variieren können. Bedingt durch die chemische Kompatibilität der Polyurethane untereinander lässt sich im erfindungsgemäßen Verfahren das aufgeschmolzene und wieder abgekühlte Aufbaumaterial wenigstens an der Partikelgrenzfläche als ein Polymerblend charakterisieren, der sich von klassischen Polymerblends insofern unterscheidet, dass zwischen den Partikeln Grenzbereiche entstehen, die sich nicht nur physikalisch als Mischung, sondern auch

chemisch von den Materialien im Inneren der eingesetzten Partikel unterscheiden. In Polyurethanen als Vertreter der Additionspolymere können bei den eingesetzten Verarbeitungstemperaturen reversible Öffnungen die Urethangruppen sich reversibel öffnen und Umurethanisierungen auftreten. Wenn beispielsweise zwei nebeneinander liegende Partikel aufgeschmolzen werden und das eine Partikel aus einem ersten Polyurethan auf der Basis eines ersten Isocyanats und eines ersten Polyols aufgebaut ist und das andere Partikel aus einem zweiten Polyurethan auf der Basis eines zweiten Isocyanats und eines zweiten Polyols aufgebaut ist, können durch Umurethanisierungen in der Kontaktzone auch Polyurethane auf der Basis des ersten Isocyanats und des zweiten Polyols sowie auf der Basis des zweiten Isocyanats und des ersten Polyols vorliegen.

Im Gegensatz zu üblichen Schmelzpolymerblends kann das Verhältnis der physikalisch und chemisch gemischten Polymer-Phasen sehr präzise über die Partikelgrößen und Sintertemperaturen gesteuert werden, so dass Polymerblends mit neuen hochkontrollierten Eigenschaften entstehen, die über klassische Schmelzeblends nicht zugänglich sind.

Diese über Mischen von kompatiblen grenzflächenreaktiven (gemeint ist die Umurethanisierungsreaktion) Komponenten bevorzugt erhaltenen Eigenschaften sind an der verbesserten Festigkeit, Abriebbeständigkeit und bevorzugt dem linearen Verhältnis der Bruchdehnungen ablesbar. Über gezielte Konditionierung oder die verfahrensbedingte Temperaturbelastung im SLS-Bauraum nahe der Schmelztemperatur der beteiligten Mischphasen können diese Effekte angepasst werden. Bevorzugt erfahren die Mischphasen Temperaturbelastungen von > 50° C, besonders bevorzugt > 40° C und ganz besonders bevorzugt > 30 °C unterhalb der Schmelztemperatur von mindestens 1 Minute, bevorzugt mindestens 3 Minuten, besonders bevorzugt mindestens 20 Minuten und ganz besonders bevorzugt mindestens 30 Minuten.

Polycarbonat (PC)-Polymere als zweites thermoplastisches Material können sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sein; die Polycarbonate können in bekannter Weise linear oder verzweigt sein. Erfindungsgemäß können auch Mischungen von Polycarbonaten verwendet werden. Die Polycarbonate können aromatische, aliphatische oder gemischt aromatisch/aliphatische Polycarbonat-Polymere sein. Die Herstellung der Polycarbonate erfolgt in bekannter Weise aus Diolen, Kohlensäurederivaten, gegebenenfalls Kettenabbrechern und Verzweigern.

Geeignete Polyamide für das zweite thermoplastische Material sind insbesondere PA 6, PA 6.6, PA 6.9, PA 6.12, PA 11, PA 12, PA 4.6, PA 12.12, PA 6.12 und PA 10.10.

Geeignete Polyester für das zweite thermoplastische Material sind insbesondere

Polybutylentherephthalat (PBT), Polycaprolactone (PCL), Polymilchsäure (PLA), Polyhydroxybutyrat (PHB), Polyglycolsäure (PGA) und Polyethylenadipat (PEA).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das Aufbaumaterial eine Mehrzahl von pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Materialien, welche sich voneinander durch ihre Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) unterscheiden. Das Aufbaumaterial kann beispielsweise 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 sich in ihrer Shore-Härte unterscheidenden pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Materialien umfassen. Beispiele für geeignete Gewichtsanteile, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Aufbaumaterials und wobei die Summe der Gewichtsanteile ≤ 100 Gewichts-% ergibt, sind (TPU = thermoplastisches Polyurethan):

1. TPU [Gew.-%]	2. TPU [Gew.-%]	3. TPU [Gew.-%]	4. TPU [Gew.-%]
≥ 10 – ≤ 90	≥ 10 – ≤ 90	-	-
≥ 30 – ≤ 70	≥ 30 – ≤ 70	-	-
≥ 40 – ≤ 60	≥ 40 – ≤ 60	-	-
≥ 10 – ≤ 80	≥ 10 – ≤ 80	≥ 10 – ≤ 80	-
≥ 10 – ≤ 70	≥ 10 – ≤ 70	≥ 20 – ≤ 80	-
≥ 40 – ≤ 59	≥ 40 – ≤ 59	≥ 1 – ≤ 20	-
≥ 10 – ≤ 70	≥ 10 – ≤ 70	≥ 10 – ≤ 70	≥ 10 – ≤ 70
≥ 20 – ≤ 70	≥ 10 – ≤ 60	≥ 10 – ≤ 60	≥ 10 – ≤ 60
≥ 30 – ≤ 78	≥ 20 – ≤ 68	≥ 1 – ≤ 49	≥ 1 – ≤ 49

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das Aufbaumaterial ein erstes pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material und ein zweites pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material, wobei das erste pulverförmige thermoplastische Polyurethan-Material eine Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von ≥ 40A bis ≤ 90D aufweist, das zweite pulverförmige thermoplastische Polyurethan-Material eine Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von ≥ 40A bis ≤ 90D aufweist und die Differenz der Shore-Härten zwischen erstem und zweitem pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material ≥ 2A bis ≤ 40A und/oder ≥ 2D bis ≤ 60D beträgt.

Ein Beispiel für solch ein erfindungsgemäß geeignetes Aufbaumaterial umfasst ein erstes pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material mit einer Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von ≥ 70 A bis ≤ 80A und ein zweites pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material mit einer Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von ≥ 85A bis ≤ 95A. Die Differenz der Shore-Härten zwischen erstem und zweitem pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material beträgt ≥ 5A bis ≤ 25A.

Ein weiteres Beispiel für solch ein erfindungsgemäß geeignetes Aufbaumaterial umfasst ein erstes

pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material mit einer Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von ≥ 60A bis ≤ 70A und ein zweites pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material mit einer Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von ≥ 80A bis ≤ 90A. Die Differenz der Shore-Härten zwischen erstem und zweitem pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material beträgt ≥ 10A bis ≤ 20A.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das Aufbaumaterial ein erstes pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material, ein zweites pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material und ein drittes pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material, wobei das erste pulverförmige thermoplastische Polyurethan-Material eine Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von ≥ 40A bis ≤ 90D aufweist, das zweite pulverförmige thermoplastische Polyurethan-Material eine Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von ≥ 40A bis ≤ 90D aufweist, das dritte pulverförmige thermoplastische Polyurethan-Material eine Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von ≥ 40A bis ≤ 90 aufweist, die Differenz der Shore-Härten zwischen erstem und zweitem pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material ≥ 2A bis ≤ 40A und/oder ≥ 2D bis ≤ 60D beträgt und die Differenz der Shore-Härten zwischen zweitem und dritten pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material ≥ 2A bis ≤ 40A und/oder ≥ 2D bis ≤ 60D beträgt.

Ein Beispiel für solch ein erfindungsgemäß geeignetes Aufbaumaterial umfasst ein erstes pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material mit einer Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von ≥ 60A bis ≤ 70A, ein zweites pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material mit einer Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von ≥ 75A bis ≤ 85A und ein drittes pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material mit einer Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von ≥ 90A bis ≤ 90D. Die Differenz der Shore-Härten zwischen erstem und zweitem pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material beträgt ≥ 2A bis ≤ 40A und die Differenz der Shore-Härten zwischen zweitem und drittem pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material beträgt ≥ 2A bis ≤ 60D.

Ein weiteres Beispiel für solch ein erfindungsgemäß geeignetes Aufbaumaterial umfasst ein erstes pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material mit einer Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von ≥ 60A bis ≤ 65A, ein zweites pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material mit einer Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von ≥ 70A bis ≤ 75A und ein drittes pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material mit einer Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von ≥ 80A bis ≤ 90A. Die Differenz der Shore-Härten zwischen erstem und zweitem pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material beträgt ≥ 5A bis ≤ 15A und die Differenz der Shore-Härten zwischen zweitem und drittem pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material beträgt ≥ 5A bis ≤ 15A.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das Aufbaumaterial eine Mehrzahl von pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Materialien, welche sich voneinander durch ihre Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) unterscheiden. Das Aufbaumaterial kann beispielsweise 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 sich in ihrer Reißdehnung unterscheidenden thermoplastischen Polyurethan-Materialien umfassen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das Aufbaumaterial ein erstes pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material und ein zweites pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material, wobei das erste pulverförmige thermoplastische Polyurethan-Material eine Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von $\geq$ 200% bis $\leq$ 800% aufweist, das zweite pulverförmige thermoplastische Polyurethan-Material eine Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von $\geq$ 100% bis $\leq$ 400% aufweist und die Differenz der Reißdehnungen zwischen erstem und zweitem pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material $\geq$ 50 Prozentpunkte bis $\leq$ 700 Prozentpunkte beträgt.

Ein Beispiel für solch ein erfindungsgemäß geeignetes Aufbaumaterial umfasst ein erstes pulverförmiges thermoplastische Polyurethan-Material mit einer Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von $\geq$ 300% bis $\leq$ 500% und ein zweites pulverförmiges thermoplastische Polyurethan-Material mit einer Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von $\geq$ 100% bis $\leq$ 400%. Die Differenz der Reißdehnungen zwischen erstem und zweitem pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material beträgt $\geq$ 50 Prozentpunkte bis $\leq$ 400 Prozentpunkte.

Ein weiteres Beispiel für solch ein erfindungsgemäß geeignetes Aufbaumaterial umfasst ein erstes pulverförmiges thermoplastische Polyurethan-Material mit einer Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von $\geq$ 150% bis $\leq$ 250% und ein zweites pulverförmiges thermoplastische Polyurethan-Material mit einer Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von $\geq$ 200% bis $\leq$ 450%. Die Differenz der Reißdehnungen zwischen erstem und zweitem pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material beträgt $\geq$ 50 Prozentpunkte bis $\leq$ 300 Prozentpunkte.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das Aufbaumaterial ein erstes pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material, ein zweites pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material und ein drittes pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material, wobei das erste pulverförmige thermoplastische Polyurethan-Material eine Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von $\geq$ 200% bis $\leq$ 600% aufweist, das zweite pulverförmige thermoplastische Polyurethan-Material eine Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von $\geq$ 200% bis $\leq$ 600% aufweist, das dritte pulverförmige thermoplastische Polyurethan-Material eine Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von $\geq$ 200% bis $\leq$ 600% aufweist, die Differenz der Reißdehnungen zwischen erstem und zweitem pulverförmigen thermoplastischen

Polyurethan-Material ≥ 50 Prozentpunkte bis ≤ 100 Prozentpunkte beträgt und die die Differenz der Reißdehnungen zwischen zweitem und drittem pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material ≥ 50 Prozentpunkte bis ≤ 100 Prozentpunkte beträgt.

Ein Beispiel für solch ein erfindungsgemäß geeignetes Aufbaumaterial umfasst ein erstes pulverförmiges thermoplastische Polyurethan-Material mit einer Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von ≥ 400% bis ≤ 500%, ein zweites pulverförmiges thermoplastische Polyurethan-Material mit einer Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von ≥ 300% bis ≤ 400% und ein drittes pulverförmiges thermoplastische Polyurethan-Material mit einer Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von ≥ 200% bis ≤ 300%. Die Differenz der Reißdehnungen zwischen erstem und zweitem pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material beträgt ≥ 50 Prozentpunkte bis ≤ 100 Prozentpunkte und die Differenz der Reißdehnungen zwischen zweitem und drittem pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material beträgt ≥ 50 Prozentpunkte bis ≤ 100 Prozentpunkte.

Ein weiteres Beispiel für solch ein erfindungsgemäß geeignetes Aufbaumaterial umfasst ein erstes thermoplastische Polyurethan-Material mit einer Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von ≥ 430% bis ≤ 470%, ein zweites thermoplastische Polyurethan-Material mit einer Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von ≥ 330% bis ≤ 370% und ein drittes thermoplastische Polyurethan-Material mit einer Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von ≥ 230% bis ≤ 270%. Die Differenz der Reißdehnungen zwischen erstem und zweitem thermoplastischen Polyurethan-Material beträgt ≥ 70 Prozentpunkte bis ≤ 85 Prozentpunkte und die Differenz der Reißdehnungen zwischen zweitem und drittem thermoplastischen Polyurethan-Material beträgt ≥ 70 Prozentpunkte bis ≤ 85 Prozentpunkte.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Aufbaumaterial hinsichtlich seiner schmelzbaren Anteile einen Schmelzbereich (DSC, differential scanning calorimetry; 2. Aufheizung mit Aufheizrate 20 K/min.) auf, welcher im Temperaturbereich von ≥ 30 °C bis ≤ 90 °C liegt. Der Schmelzbereich liegt vorzugsweise in einem Temperaturbereich von ≥ 35 °C bis ≤ 80 °C und mehr bevorzugt von ≥ 45 °C bis ≤ 70 °C. Bei der DSC-Messung zur Bestimmung des Schmelzbereichs wird das Material folgendem Temperaturzyklus unterworfen: 1 Minute bei −60 °C, danach Aufheizen auf 240 °C mit 20 Kelvin/Minute, dann Abkühlen auf −60 °C mit 50 Kelvin/Minute, dann 1 Minute bei −60 °C, dann Aufheizen auf 150 °C mit 20 Kelvin/Minute.

Es ist möglich, dass das Temperaturintervall zwischen Beginn des Schmelzvorgangs und Ende des Schmelzvorgangs, wie es gemäß dem obigen DSC-Protokoll bestimmt werden kann, ≤ 80 °C, bevorzugt ≤ 60 °C und mehr bevorzugt ≤ 50 °C beträgt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Aufbaumaterial hinsichtlich seiner

schmelzbaren Anteile einen Schmelzbereich (DSC, differential scanning calorimetry; 2. Aufheizung mit Aufheizrate 20 K/min.) auf, welcher im Temperaturbereich von ≥ 100 °C bis ≤ 240 °C liegt. Der Schmelzbereich liegt vorzugsweise in einem Temperaturbereich von ≥ 110 °C bis ≤ 230 °C und mehr bevorzugt von ≥ 120 °C bis ≤ 220 °C. Bei der DSC-Messung zur Bestimmung des Schmelzbereichs wird das Material folgendem Temperaturzyklus unterworfen: 1 Minute bei −60 °C, danach Aufheizen auf 260 °C mit 20 Kelvin/Minute, dann Abkühlen auf −60 °C mit 50 Kelvin/Minute, dann 1 Minute bei −60 °C, dann Aufheizen auf 260 °C mit 20 Kelvin/Minute.

Es ist möglich, dass das Temperaturintervall zwischen Beginn des Schmelzvorgangs und Ende des Schmelzvorgangs, wie es gemäß dem obigen DSC-Protokoll bestimmt werden kann, ≤ 80 °C, bevorzugt ≤ 60 °C und mehr bevorzugt ≤ 50 °C beträgt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die Herstellung des Gegenstands mittels des additiven Fertigungsverfahrens die Schritte:

- Auftragen einer Schicht aus das Aufbaumaterial aufweisenden Partikeln auf eine Zielfläche;

- Einwirken von Energie auf einen ausgewählten Teil der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden;

- Wiederholen der Schritte des Auftragens und des Einwirkens von Energie für eine Mehrzahl von Schichten, so dass die verbundenen Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden.

Gemäß dieser Ausführungsform handelt es sich um ein Pulversinter- oder Pulverschmelzverfahren. Ist die Anzahl der Wiederholungen hinreichend gering, kann auch von einem zweidimensionalen Gegenstand gesprochen werden, der aufgebaut werden soll. Solch ein zweidimensionaler Gegenstand lässt sich auch als Beschichtung charakterisieren. Beispielsweise können zu dessen Aufbau ≥ 2 bis ≤ 20 Wiederholungen für Auftragen und Einwirken von Energie durchgeführt werden. Die Energiequelle zum Verbinden der Teilchen kann elektromagnetische Energie wie zum Beispiel UV- bis IR-Licht sein. Denkbar ist auch ein Elektronenstrahl. Das Verbinden der Partikel im bestrahlten Teil der Partikelschicht erfolgt üblicherweise durch (teilweises) Aufschmelzen eines (teil)kristallinen Materials und Verbinden des Materials beim Abkühlen. Es ist aber auch möglich, dass andere Gestaltumwandlungen der Partikel wie ein Glasübergang, das heißt das Erwärmen des Materials auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur, eine Verbindung der Partikel der Partikel untereinander bewirken.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist wenigstens eines der thermoplastischen Materialien in dem Aufbaumaterial ein thermoplastisches Polyurethan-Elastomer, das erhältlich ist

aus der Reaktion einer Polyisocyanatkomponente und einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente ein Polyesterpolyol umfasst, welches einen Stockpunkt (ASTM D5985) von ≥ 25 °C aufweist. Insbesondere kann die Polyolkomponente ein Polyesterpolyol aufweisen, welches einen Stockpunkt (No Flow Point, ASTM D5985) von ≥ 25 °C bis ≤ 90 °C, vorzugsweise ≥ 35 °C bis ≤ 80 °C, mehr bevorzugt ≥ 35 °C bis ≤ 55 °C aufweist. Zur Bestimmung des Stockpunkts wird ein Messgefäß mit der Probe in eine langsame Rotation (0.1 U/min) versetzt. Ein flexibel gelagerter Messkopf taucht in die Probe ein und wird bei Erreichen des Stockpunkts durch die sprunghafte Zunahme der Viskosität aus seiner Lage wegbewegt, die resultierende Kippbewegung löst einen Sensor aus.

Beispiele für Polyesterpolyole, welche solch einen Stockpunkt aufweisen können, sind Reaktionsprodukte von Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid oder symmetrischen α,ω-C_4- bis C_{10}-Dicarbonsäuren mit einem oder mehreren C_2- bis C_{10}-Diolen. Sie weisen bevorzugt ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von ≥ 400 g/mol bis ≤ 6000 g/mol auf. Geeignete Diole sind insbesondere Monoethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Neopentylglykol.

Bevorzugte Polyesterpolyole sind nachfolgend unter Angabe ihrer Säure- und Diolkomponenten angegeben: Adipinsäure + Monoethylenglykol; Adipinsäure + Monoethylenglykol + 1,4-Butandiol; Adipinsäure + 1,4-Butandiol; Adipinsäure + 1,6-Hexandiol + Neopentylglykol; Adipinsäure + 1,6-Hexandiol; Adipinsäure + 1,4-Butandiol + 1,6-Hexandiol; Phthalsäure(anhydrid) + Monoethylenglykol + Trimethylolpropan; Phthalsäure(anhydrid) + Monoethylenglykol. Bevorzugte Polyurethane werden aus einer Mischung enthaltend IPDI und HDI oder 4,4'-MDI als Polyisocyanatkomponente und einer Polyolkomponente enthaltend ein zuvor genanntes bevorzugtes Polyesterpolyol erhalten. Besonders bevorzugt ist die Kombination einer Mischung enthaltend IPDI und HDI als Polyisocyanatkomponente mit einem Polyesterpolyol aus Adipinsäure + 1,4-Butandiol + 1,6-Hexandiol zum Aufbau der Polyurethane.

Bevorzugte Polyesterpolyole sind weiter durch ringöffnende Lactonpolymerisation erhältlich, besonders bevorzugt auf Basis von Epsiloncaprolacton.

Es ist ferner bevorzugt, dass diese Polyesterpolyole eine OH-Zahl (DIN 53240) von ≥ 25 bis ≤ 170 mg KOH/g und/oder eine Viskosität (75 °C, DIN 51550) von ≥ 50 bis ≤ 5000 mPas aufweisen.

Als Beispiel genannt sei ein Polyurethan, das erhältlich ist aus der Reaktion einer Polyisocyanatkomponente und einer Polyolkomponente, wobei die Polyisocyanatkomponente ein HDI und IPDI umfasst und wobei die Polyolkomponente ein Polyesterpolyol umfasst, welches aus der Reaktion einer Reaktionsmischung umfassend Adipinsäure sowie 1,6-Hexandiol und 1,4-Butandiol mit einem Molverhältnis dieser Diole von ≥ 1:4 bis ≤ 4:1 erhältlich ist und welches ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n (GPC, gegen Polystyrol-Standards) von ≥ 4000 g/mol bis ≤

6000 g/mol aufweist. Solch ein Polyurethan kann einen Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ (bestimmt durch Viskosimetriemessung in der Schmelze mit einem Platte/Platte-Oszillationsviskosimeter gemäß ISO 6721-10 bei 100 °C und einer Scherrate von 1/s) von ≥ 4000 Pas bis ≤ 160000 Pas aufweisen.

Ein weiteres Beispiel für ein geeignetes Polyurethan ist:

1. Weitgehend lineare, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Polyesterpolyurethane wie in EP 0192946 A1 beschrieben, hergestellt durch Umsetzung von

a) Polyesterdiolen eines über 600 liegenden Molekulargewichts und gegebenenfalls

b) Diolen des Molekulargewichtsbereichs von 62 bis 600 g/mol als Kettenverlängerungsmittel mit

c) aliphatischen Diisocyanaten

unter Einhaltung eines Äquivalentverhältnisses von Hydroxylgruppen der Komponenten a) und b) zu Isocyanatgruppen der Komponente c) von 1:0,9 bis 1:0,999, wobei die Komponente a) zu mindestens 80 Gew.-% aus Polyesterdiolen des Molekulargewichtsbereichs 4000 bis 6000 auf Basis von (i) Adipinsäure und (ii) Gemischen aus 1,4-Dihydroxybutan und 1,6-Dihydroxyhexan im Molverhältnis der Diole von 4:1 bis 1:4 besteht.

In den unter 1. genannten Polyesterpolyurethanen ist bevorzugt, dass die Komponente a) zu 100 % aus einem Polyesterdiol des Molekulargewichtsbereichs 4000 bis 6000 besteht, bei deren Herstellung als Diolgemisch ein Gemisch aus 1,4-Dihydroxybutan und 1,6-Dihydroxyhexan im Molverhältnis von 7:3 bis 1:2 verwendet worden ist.

In den unter 1. genannten Polyesterpolyurethanen ist ferner bevorzugt, dass die Komponente c) IPDI und weiterhin HDI und/oder PDI enthält.

In den unter 1. genannten Polyesterpolyurethanen ist ferner bevorzugt, dass bei ihrer Herstellung als Komponente b) Alkandiole, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Dihydroxyethan, 1,3-Dihydroxypropan, 1,4-Dihydroxybutan, 1,5-Dihydroxypentan, 1,6-Dihydroxyhexan und beliebigen Gemischen dieser Diole, in einer Menge von bis zu 200 Hydroxyläquivalentprozent, bezogen auf die Komponente a), mitverwendet worden sind.

Es ist ferner möglich, dass das thermoplastische Elastomer nach Erwärmen auf 100 °C und Abkühlen auf 20 °C bei einer Abkühlrate von 4 °C/min in einem Temperaturintervall von 25 °C bis 40 °C für ≥ 1 Minute (bevorzugt ≥ 1 Minute bis ≤ 30 Minuten, mehr bevorzugt ≥ 10 Minuten bis ≤ 15 Minuten), ein Speichermodul G‘ (bestimmt bei der jeweils herrschenden Temperatur mit einem

Platte/Platte-Oszillationsviskosimeter gemäß ISO 6721-10 bei einer Scherrate von 1/s) von ≥ 100 kPa bis ≤ 1 MPa auf und nach Abkühlen auf 20 °C und Lagerung für 20 Minuten ein Speichermodul G‘ (bestimmt bei 20 °C mit einem Platte/Platte-Oszillationsviskosimeter gemäß ISO 6721-10 bei einer Scherrate von 1/s) von ≥ 10 MPa aufweist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist wenigstens eines der thermoplastischen Materialien in dem Aufbaumaterial ein thermoplastisches Polyurethan-Elastomer, das erhältlich ist aus der Reaktion der Komponenten:

aa) mindestens ein organisches Diisocyanat

bb) mindestens eine mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen aufweisenden Verbindung mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n) von ≥ 500 g/mol bis ≤ 6000 g/mol und einer zahlenmittleren Funktionalität der Gesamtheit der Komponenten unter b) von ≥ 1,8 bis ≤ 2,5

cc) mindestens ein Kettenverlängerungsmittel mit einem Molekulargewicht (Mn) von 60 - 450 g/mol und einer zahlenmittleren Funktionalität der Gesamtheit der Kettenverlängerungsmittel unter c) von 1,8 bis 2,5.

Bevorzugte Diisocyanate aa) sind 4,4'-MDI und 1,6-HDI und/oder PDI. Als NCO-reaktive Komponente b) sind Polyesterpolyole aus Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen. Als Polyesterdiole bb) vorzugsweise verwendet werden Ethandiolpolyadipate, 1,4-Butandiolpolyadipate, Ethandiol- 1 ,4-Butandiolpolyadipate, 1,6-Hexandiol-neopentylglykolpolyadipate, 1,6-Hexandiol-1,4-butandiolpolyadipate und Polycaprolactone.

Als Kettenverlängerungsmittel cc) werden vorzugsweise aliphatische Diole mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen eingesetzt, wie z.B. Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1 ,4-Butandiol, 2,3- Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol und Dipropylenglykol.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Gegenstand, erhältlich durch ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei der Gegenstand aus einem versinterten pulverförmigen Aufbaumaterial aufgebaut ist, wobei das Aufbaumaterial eine Mischung einer Mehrzahl von thermoplastischen Materialien umfasst, welche sich durch wenigstens eine mechanische Eigenschaft jeweils voneinander unterscheiden, wenigstens eines der thermoplastischen Materialien ein thermoplastisches Polyurethan-Material ist und wobei weiterhin der Gegenstand in Aufbaurichtung des in seiner Herstellung eingesetzten additiven Herstellungsverfahrens eine Zugfestigkeit (ISO 527) aufweist, welche ≥ 30% (bevorzugt ≥ 50%, mehr bevorzugt ≥ 70%) der Zugfestigkeit (ISO 527) eines spritzgegossenen Probenkörpers aus demjenigen im Aufbaumaterial

vorliegenden thermoplastischen Material beträgt, welches die geringste Zugfestigkeit besitzt, wobei die Dichte des erhaltenen Probenkörpers als Divisor in die Berechnung einfließt

In einer bevorzugten Ausführungsform sind in dem versinterten pulverförmigen Aufbaumaterial Pulverpartikel aus unterschiedlichen Aufbaumaterialien durch Übergangszonen miteinander verbunden, welche ein Gemisch der jeweiligen unterschiedlichen Aufbaumaterialien enthalten und wobei im Querschnitt der verbundenen Partikel die Übergangszonen ≤ 20% (bevorzugt ≤ 15%, mehr bevorzugt ≤ 10%) des Durchmessers eines der verbundenen Partikel ausmachen. Diese Übergangszonen lassen sich als Polymer-Blend mit einem Mischungsgradienten bestehend aus einer physikalischen Mischphase von Material A und B und einer chemischen Mischphase AB der Aufbaumaterialien charakterisieren.

Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Es bedeuten:

TPU 1: pulverförmiges esterbasiertes thermoplastisches Polyurethan mit einer Glasübergangstemperatur (ISO 6721-1) von −14 °C bis −13 °C, einer Shore A-Härte (ISO 868) des gesinterten Probenkörpers von 87 bis 89, einer Vicat-Erweichungstemperatur (VST A, ISO 306) von 89 °C bis 91 °C und einer Schmelztemperatur (ISO 11357) von 159 °C bis 161 °C.

TPU 2: pulverförmiges esterbasiertes thermoplastisches Polyurethan mit einer Glasübergangstemperatur (ISO 6721-1) von 3 °C bis 5 °C, einer Shore A-Härte (ISO 868) des gesinterten Probenkörpers von 96 bis 98 und einer Schmelztemperatur (ISO 11357) von 179 °C bis 181 °C.

Beispiel 1

Es wurden Mischungen von TPU 1 und TPU 2 in den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Gewichtsverhältnissen angefertigt:

Nr.	TPU 1 [Gew.-%]	TPU 2 [Gew.-%]
1-1 (Vergleich)	100	0
1-2	70	30
1-3	50	50
1-4	30	70
1-5 (Vergleich)	0	100

Aus den Pulvermischungen sowie aus unvermischtem TPU 1 und TPU 2 wurden in einem 3D-Druckverfahren durch Lasersintern (300 inches/s Scangeschwindigkeit) S2-Zugversuchsstäbe hergestellt. Je fünf Zugversuchsstäbe aus den jeweiligen Pulvern/Pulvermischungen wurden in einem Zugversuch in Anlehnung an DIN 53504 getestet. Die Mittelwerte der erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Nr.	**Bruchdehnung ε_B [%]**	**Dichte [g/cm^3]**
1-1 (Vergleich)	352	
1-2	280	0,96
1-3	238	0,93
1-4	197	0,80
1-5 (Vergleich)	135	

Man erkennt einen in guter Näherung linearen Zusammenhang zwischen der Bruchdehnung und den Mischungsverhältnissen der TPU-Pulver.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands, umfassend den Schritt der Herstellung des Gegenstands mittels eines additiven Fertigungsverfahrens aus einem Aufbaumaterial, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufbaumaterial eine Mischung einer Mehrzahl von pulverförmigen thermoplastischen Materialien umfasst, welche sich durch wenigstens eine mechanische Eigenschaft jeweils voneinander unterscheiden und dass wenigstens ein thermoplastisches Material ein thermoplastisches Polyurethan-Material ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbaumaterial ein erstes pulverförmiges thermoplastisches Material und ein zweites pulverförmiges thermoplastisches Material umfasst, wobei das erste pulverförmige thermoplastische Material ein erstes Polyurethan-Material ist und das zweite pulverförmige thermoplastische Material ein zweites Polyurethan-Material, ein Polycarbonat-Material, Polyester-Material oder ein Polyamid-Material ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbaumaterial eine Mehrzahl von pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Materialien umfasst, welche sich voneinander durch ihre Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) unterscheiden.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbaumaterial ein erstes pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material und ein zweites pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material umfasst, wobei das erste pulverförmige thermoplastische Polyurethan-Material eine Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von $\geq$ 40A bis $\leq$ 90D aufweist, das zweite pulverförmige thermoplastische Polyurethan-Material eine Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von $\geq$ 40A bis $\leq$ 90D aufweist und die Differenz der Shore-Härten zwischen erstem und zweitem pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material $\geq$ 2A bis $\leq$ 40A und/oder $\geq$ 2D bis $\leq$ 60D beträgt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbaumaterial ein erstes pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material, ein zweites pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material und ein drittes pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material umfasst, wobei das erste pulverförmige thermoplastische Polyurethan-Material eine Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von $\geq$ 40A bis $\leq$ 90D aufweist, das zweite pulverförmige thermoplastische Polyurethan-Material eine Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von $\geq$ 40A bis $\leq$ 90D aufweist, das dritte pulverförmige thermoplastische Polyurethan-Material eine Shore-Härte (DIN ISO 7619-1) von $\geq$ 40A bis $\leq$ 90D aufweist, die Differenz der Shore-Härten zwischen erstem und zweitem pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material $\geq$ 2A bis $\leq$ 40A und/oder $\geq$ 2D bis $\leq$ 60D beträgt und die Differenz der Shore-Härten zwischen zweitem und dritten pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material $\geq$ 5A bis $\leq$ 30A und/oder $\geq$ 5D bis

≤ 30D beträgt.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbaumaterial eine Mehrzahl von pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Materialien umfasst, welche sich voneinander durch ihre Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) unterscheiden.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbaumaterial ein erstes pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material und ein zweites pulverförmiges thermoplastisches Polyurethan-Material umfasst, wobei das erste pulverförmige thermoplastische Polyurethan-Material eine Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von ≥ 200% bis ≤ 800% aufweist, das zweite pulverförmige thermoplastische Polyurethan-Material eine Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von ≥ 100% bis ≤ 400% aufweist und die Differenz der Reißdehnungen zwischen erstem und zweitem pulverförmigen thermoplastischen Polyurethan-Material ≥ 50 Prozentpunkte bis ≤ 700 Prozentpunkte beträgt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbaumaterial ein erstes thermoplastisches Polyurethan-Material, ein zweites thermoplastisches Polyurethan-Material und ein drittes thermoplastisches Polyurethan-Material umfasst, wobei das erste thermoplastische Polyurethan-Material eine Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von ≥ 200% bis ≤ 600% aufweist, das zweite thermoplastische Polyurethan-Material eine Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von ≥ 200% bis ≤ 600% aufweist, das dritte thermoplastische Polyurethan-Material eine Reißdehnung (DIN 53504, 200 mm/min) von ≥ 200% bis ≤ 600% aufweist, die Differenz der Reißdehnungen zwischen erstem und zweitem thermoplastischen Polyurethan-Material ≥ 50 Prozentpunkte bis ≤ 100 Prozentpunkte beträgt und die die Differenz der Reißdehnungen zwischen zweitem und drittem thermoplastischen Polyurethan-Material ≥ 50 Prozentpunkte bis ≤ 100 Prozentpunkte beträgt.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbaumaterial hinsichtlich seiner schmelzbaren Anteile einen Schmelzbereich (DSC, differential scanning calorimetry; 2. Aufheizung mit Aufheizrate 20 K/min.) aufweist, welcher im Temperaturbereich von ≥ 30 °C bis ≤ 90 °C liegt.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbaumaterial hinsichtlich seiner schmelzbaren Anteile einen Schmelzbereich (DSC, differential scanning calorimetry; 2. Aufheizung mit Aufheizrate 20 K/min.) aufweist, welcher im Temperaturbereich von ≥ 100 °C bis ≤ 240 °C liegt.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung des Gegenstands mittels des additiven Fertigungsverfahrens die Schritte umfasst:

- Auftragen einer Schicht aus das Aufbaumaterial aufweisenden Partikeln auf eine Zielfläche;

- Einwirken von Energie auf einen ausgewählten Teil der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden;

- Wiederholen der Schritte des Auftragens und des Einwirkens von Energie für eine Mehrzahl von Schichten, so dass die verbundenen Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eines der thermoplastischen Materialien in dem Aufbaumaterial ein thermoplastisches Polyurethan-Elastomer ist, das erhältlich ist aus der Reaktion einer Polyisocyanatkomponente und einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente ein Polyesterpolyol umfasst, welches einen Stockpunkt (ASTM D5985) von $\geq$ 25 °C aufweist.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eines der thermoplastischen Materialien in dem Aufbaumaterial ein thermoplastisches Polyurethan-Elastomer ist, das erhältlich ist aus der Reaktion der Komponenten:

a) mindestens ein organisches Diisocyanat

b) mindestens eine mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen aufweisenden Verbindung mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n) von $\geq$ 500 g/mol bis $\leq$ 6000 g/mol und einer zahlenmittleren Funktionalität der Gesamtheit der Komponenten unter b) von $\geq$ 1,8 bis $\leq$ 2,5

c) mindestens ein Kettenverlängerungsmittel mit einem Molekulargewicht (Mn) von 60 - 450 g/mol und einer zahlenmittleren Funktionalität der Gesamtheit der Kettenverlängerungsmittel unter c) von 1,8 bis 2,5.

14. Gegenstand, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gegenstand aus einem versinterten pulverförmigen Aufbaumaterial aufgebaut ist, wobei das Aufbaumaterial eine Mischung einer Mehrzahl von thermoplastischen Materialien umfasst, welche sich durch wenigstens eine mechanische Eigenschaft jeweils voneinander unterscheiden, wenigstens eines der thermoplastischen Materialien ein thermoplastisches Polyurethan-Material ist und wobei weiterhin der Gegenstand in Aufbaurichtung des in seiner Herstellung eingesetzten additiven Herstellungsverfahrens eine Zugfestigkeit (ISO 527) aufweist, welche $\geq$ 40% der Zugfestigkeit (ISO 527) eines spritzgegossenen Probenkörpers

aus demjenigen im Aufbaumaterial vorliegenden thermoplastischen Material beträgt, welches die geringste Zugfestigkeit besitzt, wobei die Dichte des erhaltenen Probenkörpers als Divisor in die Berechnung einfließt.

15. Gegenstand gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass in dem versinterten pulverförmigen Aufbaumaterial Pulverpartikel aus unterschiedlichen Aufbaumaterialien durch Übergangszonen miteinander verbunden sind, welche ein Gemisch der jeweiligen unterschiedlichen Aufbaumaterialien enthalten und wobei im Querschnitt der verbundenen Partikel die Übergangszonen $\leq 20\%$ des Durchmessers eines der verbundenen Partikel ausmachen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/060299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L75/06 B29C64/153
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 110 411 A (CLAUSEN CHRISTIAN HENNING [US] ET AL) 29 August 2000 (2000-08-29)	1,2,9-15
A	claims 12,8	3-8
A	DE 10 2010 062875 A1 (BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG [DE]) 14 June 2012 (2012-06-14) paragraphs [0002], [0015], [0023], [0024]	1-15

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 May 2018	07/06/2018

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bergmeier, Martin

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/060299

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	ZIEGELMEIER STEFAN ET AL: "An experimental study into the effects of bulk and flow behaviour of laser sintering polymer powders on resulting part properties", JOURNAL OF MATERIALS PROCESSING TECHNOLOGY, ELSEVIER, NL, vol. 215, 2 August 2014 (2014-08-02), pages 239-250, XP029064178, ISSN: 0924-0136, DOI: 10.1016/J.JMATPROTEC.2014.07.029 Section 3.3.1 on page 247, first four lines -----	14,15

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2018/060299

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6110411 A	29-08-2000	CN 1255887 A	07-06-2000
		DE 69805773 D1	11-07-2002
		DE 69805773 T2	06-03-2003
		EP 0968080 A1	05-01-2000
		JP 4188421 B2	26-11-2008
		JP 2002512645 A	23-04-2002
		KR 20000076417 A	26-12-2000
		US 6110411 A	29-08-2000
		WO 9841385 A1	24-09-1998
DE 102010062875 A1	14-06-2012	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/060299

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08L75/06 B29C64/153
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08L B29C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 110 411 A (CLAUSEN CHRISTIAN HENNING [US] ET AL) 29. August 2000 (2000-08-29)	1,2,9-15
A	Ansprüche 12,8	3-8

A	DE 10 2010 062875 A1 (BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG [DE]) 14. Juni 2012 (2012-06-14) Absätze [0002], [0015], [0023], [0024]	1-15

	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. Mai 2018	07/06/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bergmeier, Martin

1

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
T	ZIEGELMEIER STEFAN ET AL: "An experimental study into the effects of bulk and flow behaviour of laser sintering polymer powders on resulting part properties", JOURNAL OF MATERIALS PROCESSING TECHNOLOGY, ELSEVIER, NL, Bd. 215, 2. August 2014 (2014-08-02), Seiten 239-250, XP029064178, ISSN: 0924-0136, DOI: 10.1016/J.JMATPROTEC.2014.07.029 Section 3.3.1 on page 247, first four lines -----	14,15

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/060299

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6110411 A	29-08-2000	CN 1255887 A	07-06-2000
		DE 69805773 D1	11-07-2002
		DE 69805773 T2	06-03-2003
		EP 0968080 A1	05-01-2000
		JP 4188421 B2	26-11-2008
		JP 2002512645 A	23-04-2002
		KR 20000076417 A	26-12-2000
		US 6110411 A	29-08-2000
		WO 9841385 A1	24-09-1998
DE 102010062875 A1	14-06-2012	KEINE	