

(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. Februar 2018 (01.02.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/019727 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 77/02 (2006.01) B33Y 80/00 (2015.01)
C08L 77/06 (2006.01) B33Y 70/00 (2015.01)
B29C 67/00 (2017.01) B33Y 10/00 (2015.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/068526

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Juli 2017 (21.07.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
16181976.8 29. Juli 2016 (29.07.2016) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Straße 38,
67056 Ludwigshafen (DE).

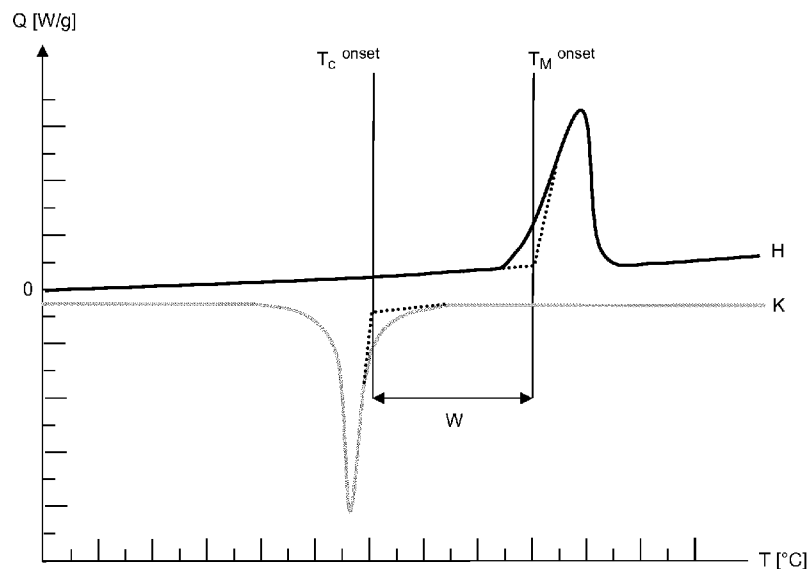
(72) Erfinder: GABRIEL, Claus; Berliner Str. 20, 64347
Griesheim (DE). RICHTER, Florian; Isoldestrasse 10,
68199 Mannheim (DE). KLOKE, Philipp; Thaddäusweg
6, 78713 Schramberg (DE). MEIER, Thomas; Rheinga-
ertenstr. 18, 68199 Mannheim (DE). STOLL, Klaus; Am
Sonnenrain 18, 79589 Binzen (DE).

(74) Anwalt: BAIER, Martin; Ellwanger & Baier Patentan-
wälte, Partnerschaftsgesellschaft, Friedrichsplatz 9, 68165
Mannheim (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,

(54) Title: POLYAMIDE BLENDS FOR LASER SINTERED POWDER

(54) Bezeichnung: POLYAMID-BLENDS FÜR LASERSINTERPULVER



Figur 1

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a moulded body by the selective laser sintering of a sintered powder (SP). The sintered powder (SP) contains at least a partially crystalline polyamide and at least one polyamide 6I/6T. The invention also relates to a moulded body obtained according to the claimed method and to the use of polyamide 6I/6T in a sintered powder (SP) for broadening the sintering window (WSp) of the sintered powder (SP).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers durch selektives Lasersintern eines Sinterpulvers (SP). Das Sinterpulver (SP) enthält mindestens ein teilkristallines Polyamid und mindestens ein Polyamid 6I/6T. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung einen Formkörper erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowie



WO 2018/019727 A1

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).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Polyamid-Blends für Lasersinterpulver

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers durch selektives Lasersintern eines Sinterpulvers (SP). Das Sinterpulver (SP) enthält mindestens ein teilkristallines Polyamid und mindestens ein Polyamid 6I/6T. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung einen Formkörper erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowie die Verwendung von Polyamid 6I/6T in einem
- 10 Sinterpulver (SP) zur Verbreiterung des Sinterfensters (W_{SP}) des Sinterpulvers (SP).

Die schnelle Bereitstellung von Prototypen ist eine in der jüngsten Zeit häufig gestellte Aufgabe. Ein Verfahren, das für dieses sogenannte "rapid prototyping" besonders geeignet ist, ist das selektive Lasersintern (SLS). Dabei wird ein Kunststoffpulver in

15 einer Kammer selektiv mit einem Laserstrahl belichtet. Das Pulver schmilzt auf, die geschmolzenen Partikel laufen ineinander und erstarren wieder. Wiederholtes Aufbringen von Kunststoffpulver und anschließendes Belichten mit einem Laser ermöglicht die Modellierung von dreidimensionalen Formkörpern.

- 20 Das Verfahren des selektiven Lasersinterns zur Herstellung von Formkörpern aus pulverförmigen Polymeren wird ausführlich in den Patentschriften US 6,136,948 und WO 96/06881 beschrieben.

Von besonderer Bedeutung beim selektiven Lasersintern ist das Sinterfenster des

25 Sinterpulvers. Dieses sollte möglichst breit sein, um einen Verzug von Bauteilen beim Lasersintern zu reduzieren. Zudem ist die Rezyklierbarkeit des Sinterpulvers von besonderer Bedeutung. Im Stand der Technik sind verschiedene Sinterpulver für den Einsatz beim selektiven Lasersintern beschrieben.

- 30 Die WO 2009/114715 beschreibt ein Sinterpulver zum selektiven Lasersintern, das mindestens 20 Gew.-% Polyamidpolymer enthält. Dieses Polyamidpolymer enthält ein verzweigtes Polyamid, wobei das verzweigte Polyamid hergestellt ist ausgehend von einer Polycarbonsäure, die drei oder mehr Carbonsäuregruppen aufweist.

- 35 Die WO 2011/124278 beschreibt Sinterpulver, die Copräzipitate von PA 11 mit PA 1010, von PA 11 mit PA 1012, von PA 12 mit PA 1012, von PA 12 mit PA 1212 oder von PA 12 mit PA 1013 enthalten.

Die EP 1 443 073 beschreibt Sinterpulver für ein selektives Lasersinterverfahren. Diese

40 Sinterpulver enthalten ein Polyamid 12, Polyamid 11, Polyamid 6.10, Polyamid 6.12, Polyamid 10.12, Polyamid 6 oder Polyamid 6.6 sowie eine Rieselhilfe.

2

Die US 2015/0259530 beschreibt ein teilkristallines Polymer sowie ein Sekundärmaterial, die in einem Sinterpulver zum selektiven Lasersintern eingesetzt werden können. Bevorzugt werden Polyetheretherketon oder Polyetherketonketon als teilkristallines Polymer eingesetzt und Polyetherimid als Sekundärmaterial.

5

Die US 2014/0141166 beschreibt einen Polyamid-Blend, der als Filament in einem 3D-Druckprozess verwendet werden kann. Dieser Polyamid-Blend enthält als teilkristallines Polyamid beispielsweise Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 69, Polyamid 610, Polyamid 7, Polyamid 11, Polyamid 12 oder Mischungen daraus und als amorphes Polyamid bevorzugt Polyamid 6/3T, wobei im Bereich von 30 bis 70 Gew.-% des amorphen Polyamids in dem Polyamid-Blend enthalten sind.

10

Nachteilig bei den im Stand der Technik beschriebenen Sinterpulvern zur Herstellung von Formkörpern durch selektives Lasersintern ist, dass das Sinterfenster des Sinterpulvers häufig verkleinert ist, gegenüber dem Sinterfenster des reinen Polyamids oder des reinen teilkristallinen Polymers. Eine Verkleinerung des Sinterfensters ist nachteilig, da sich dadurch die Formkörper während der Herstellung durch selektives Lasersintern häufig verziehen. Durch diesen Verzug ist eine Verwendung oder Weiterverarbeitung der Formkörper nahezu ausgeschlossen. Der Verzug kann bereits während der Herstellung der Formkörper so stark sein, dass ein weiterer Schichtauftrag nicht möglich ist und daher der Herstellungsprozess abgebrochen werden muss.

15

20

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand somit darin, ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch selektives Lasersintern bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile der im Stand der Technik beschriebenen Verfahren nicht oder nur in geringerem Maße aufweist. Das Verfahren soll einfach und kostengünstig durchführbar sein.

25

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers durch selektives Lasersintern eines Sinterpulvers (SP), wobei das Sinterpulver (SP) die Komponenten

30

(A) mindestens ein teilkristallines Polyamid enthaltend mindestens eine Einheit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_m\text{-NH-}$ Einheiten, wobei m 4, 5, 6, 7 oder 8 bedeutet, $\text{-CO-(CH}_2\text{)}_n\text{-NH-}$ Einheiten, wobei n 3, 4, 5, 6 oder 7 bedeutet, und $\text{-CO-(CH}_2\text{)}_o\text{-CO-}$ Einheiten, wobei o 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet,

35

(B) mindestens ein Polyamid 6I/6T

40

enthält, wobei das Sinterpulver (SP) im Bereich von 75 bis 90 Gew.-% der Komponente (A) und im Bereich von 10 bis 25 Gew.-% der Komponente (B)

3

enthält, jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten (A) und (B).

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers durch selektives Lasersintern eines Sinterpulvers (SP), wobei das Sinterpulver (SP) die Komponenten

(A) mindestens ein teilkristallines Polyamid enthaltend mindestens eine Einheit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_m\text{-NH-}$ Einheiten, wobei m 10 4, 5, 6, 7 oder 8 bedeutet, $\text{-CO-(CH}_2\text{)}_n\text{-NH-}$ Einheiten, wobei n 3, 4, 5, 6 oder 7 bedeutet, und $\text{-CO-(CH}_2\text{)}_o\text{-CO-}$ Einheiten, wobei o 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet,

(B) mindestens ein Polyamid 6I/6T

15 enthält.

Es wurde überraschend gefunden, dass das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Sinterpulver (SP) ein soweit verbreitertes Sinterfenster (W_{SP}) aufweist, dass der durch selektives Lasersintern des Sinterpulvers (SP) hergestellte Formkörper 20 keinen oder einen deutlich reduzierten Verzug aufweist. Zudem ist die Rezyklierbarkeit des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Sinterpulvers (SP) auch nach thermischer Alterung hoch. Dies bedeutet, dass bei der Herstellung des Formkörpers nicht aufgeschmolzenes Sinterpulver (SP) wiederverwendet werden kann. Das Sinterpulver (SP) besitzt auch nach mehreren Lasersinterzyklen ähnlich vorteilhafte 25 Sintereigenschaften wie beim ersten Sinterzyklus.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper weisen zudem glattere Oberflächen als die mit im Stand der Technik beschriebenen Verfahren und insbesondere mit im Stand der Technik beschriebenen Sinterpulvern hergestellten 30 Formkörper auf.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert.

Selektives Lasersintern

35

Das Verfahren des selektiven Lasersinterns ist dem Fachmann an sich beispielsweise aus der US 6,136,948 und der WO 96/06881 bekannt.

40 Beim Lasersintern wird eine erste Schicht eines sinterbaren Pulvers in einem Pulverbett angeordnet und mit einem Laserstrahl lokal und kurzzeitig belichtet. Dabei wird nur der Teil des sinterbaren Pulvers, der vom Laserstrahl belichtet worden ist, selektiv aufgeschmolzen (selektives Lasersintern). Das aufgeschmolzene sinterbare

4

Pulver fließt ineinander und bildet so eine homogene Schmelze in dem belichteten Bereich. Im Anschluss kühlt der Bereich wieder ab und die homogene Schmelze erstarrt wieder. Dann wird das Pulverbett um die Schichtdicke der ersten Schicht abgesenkt, eine zweite Schicht des sinterbaren Pulvers aufgebracht, mit dem Laser selektiv belichtet und aufgeschmolzen. Dadurch verbindet sich zum einen die obere zweite Schicht des sinterbaren Pulvers mit der unteren ersten Schicht, außerdem verbinden sich die Partikel des sinterbaren Pulvers innerhalb der zweiten Schicht durch das Aufschmelzen miteinander. Indem das Absenken des Pulverbetts, das Aufbringen des sinterbaren Pulvers und das Aufschmelzen des sinterbaren Pulvers wiederholt werden, können dreidimensionale Formkörper hergestellt werden. Durch die selektive Belichtung bestimmter Stellen mit dem Laserstrahl ist es möglich, Formkörper herzustellen, die beispielsweise auch Hohlräume aufweisen. Ein zusätzliches Stützmaterial ist nicht notwendig, da das nicht aufgeschmolzene sinterbare Pulver selbst als Stützmaterial fungiert.

Als sinterbares Pulver beim selektiven Lasersintern eignen sich alle dem Fachmann bekannten Pulver, die durch Belichtung mit einem Laser aufgeschmolzen werden können. Erfindungsgemäß wird als sinterbares Pulver beim selektiven Lasersintern das Sinterpulver (SP) eingesetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können daher die Begriffe „sinterbares Pulver“ und „Sinterpulver (SP)“ synonym gebraucht werden, sie besitzen dann die gleiche Bedeutung.

Geeignete Laser für das selektive Lasersintern sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise Faserlaser, Nd:YAG-Laser (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser) und Kohlendioxidlaser.

Von besonderer Bedeutung bei dem selektiven Lasersinterverfahren ist der Schmelzbereich des sinterbaren Pulvers, das so genannte „Sinterfenster (W)“. Ist das sinterbare Pulver das erfindungsgemäße Sinterpulver (SP), so wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung das Sinterfenster (W) als „Sinterfenster (W_{SP})“ des Sinterpulvers (SP) bezeichnet. Ist das sinterbare Pulver die im Sinterpulver (SP) enthaltene Komponente (A), so wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung das Sinterfenster (W) als „Sinterfenster (W_A)“ der Komponente (A) bezeichnet.

Das Sinterfenster (W) eines sinterbaren Pulvers kann beispielsweise durch dynamische Differenzkalorimetrie (DDK; differential scanning calorimetry, DSC) bestimmt werden.

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie werden die Temperatur einer Probe, im vorliegenden Fall also einer Probe des sinterbaren Pulvers, und die Temperatur einer

5

Referenz linear mit der Zeit geändert. Dazu werden der Probe und der Referenz Wärme zugeführt bzw. aus diesen abgeführt. Es wird die Wärmemenge Q bestimmt, die notwendig ist, um die Probe auf der gleichen Temperatur wie die Referenz zu halten. Als Referenzwert dient die der Referenz zugeführte bzw. abgeführte
5 Wärmemenge Q_R .

Geht die Probe eine endotherme Phasenumwandlung ein, muss eine zusätzliche Wärmemenge Q zugeführt werden, um die Probe auf der gleichen Temperatur wie die Referenz zu halten. Findet eine exotherme Phasenumwandlung statt, so muss eine
10 Wärmemenge Q abgeführt werden, um die Probe auf der gleichen Temperatur wie die Referenz zu halten. Die Messung liefert ein DSC-Diagramm, in dem die Wärmemenge Q , die der Probe zugeführt bzw. aus dieser abgeführt wird, in Abhängigkeit von der Temperatur T aufgetragen wird.

Üblicherweise wird bei der Messung zunächst ein Heizlauf (H) durchgeführt, das heißt, die Probe und die Referenz werden linear erwärmt. Während des Schmelzens der Probe (Phasenumwandlung fest/flüssig), muss eine zusätzliche Wärmemenge Q zugeführt werden, um die Probe auf der gleichen Temperatur wie die Referenz zu halten. Im DSC-Diagramm wird dann ein Peak beobachtet, der sogenannte
20 Aufschmelzpeak.

Im Anschluss an den Heizlauf (H) wird üblicherweise ein Kühllauf (K) gemessen. Dabei werden die Probe und die Referenz linear abgekühlt, es wird also Wärme aus der Probe und der Referenz abgeführt. Während der Kristallisation bzw. Erstarrung der
25 Probe (Phasenumwandlung flüssig/fest), muss eine größere Wärmemenge Q abgeführt werden, um die Probe auf der gleichen Temperatur wie die Referenz zu halten, da bei der Kristallisation bzw. dem Erstarren Wärme frei wird. In dem DSC-Diagramm des Kühllaufs (K) wird dann ein Peak, der sogenannte Kristallisationspeak, in entgegengesetzter Richtung zu dem Aufschmelzpeak
30 beobachtet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung erfolgt das Erwärmen während des Heizlaufs üblicherweise mit einer Heizrate von 20 K/min. Das Abkühlen während des Kühllaufs erfolgt im Rahmen der vorliegenden Erfindung üblicherweise mit einer Kühlrate von
35 20 K/min.

Ein DSC-Diagramm mit einem Heizlauf (H) und einem Kühllauf (K) ist exemplarisch in Figur 1 dargestellt. Anhand des DSC-Diagramms können die Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) und die Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset}) bestimmt
40 werden.

6

Zur Bestimmung der Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) wird eine Tangente an die Basislinie des Heizlaufs (H), die bei den Temperaturen unterhalb des Aufschmelzpeaks verläuft, angelegt. Eine zweite Tangente wird an den ersten Wendepunkt des Aufschmelzpeaks angelegt, der bei Temperaturen unterhalb der

5 Temperatur am Maximum des Aufschmelzpeaks liegt. Die beiden Tangenten werden so weit extrapoliert, dass sie sich schneiden. Die senkrechte Extrapolation des Schnittpunkts auf die Temperaturachse gibt die Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) an.

10 Zur Bestimmung der Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset}) wird eine Tangente an die Basislinie des Kühlbaus (K), die bei den Temperaturen oberhalb des Kristallisationspeaks verläuft, angelegt. Eine zweite Tangente wird an den Wendepunkt des Kristallisationspeaks angelegt, der bei Temperaturen oberhalb der Temperatur am

15 Minimum des Kristallisationspeaks liegt. Die beiden Tangenten werden so weit extrapoliert, dass sie sich schneiden. Die senkrechte Extrapolation des Schnittpunkts auf die Temperaturachse gibt die Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset}) an.

Das Sinterfenster (W) ergibt sich aus der Differenz zwischen der Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) und der Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset}). Es

20 gilt also:

$$W = T_M^{\text{onset}} - T_C^{\text{onset}} .$$

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben die Begriffe „Sinterfenster (W)“, „Größe

25 des Sinterfensters (W)“ und „Differenz zwischen der Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) und der Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset})“ die gleiche Bedeutung und werden synonym gebraucht.

Die Bestimmung des Sinterfensters (W_{SP}) des Sinterpulvers (SP) und die Bestimmung

30 des Sinterfensters (W_A) der Komponente (A) erfolgt wie vorstehend beschrieben. Als Probe wird dann zur Bestimmung des Sinterfensters (W_{SP}) des Sinterpulvers (SP) das Sinterpulver (SP) verwendet, zur Bestimmung des Sinterfensters (W_A) der Komponente (A) wird die Komponente (A) als Probe verwendet.

35 Sinterpulver (SP)

Erfindungsgemäß enthält das Sinterpulver (SP) als Komponente (A) mindestens ein teilkristallines Polyamid und als Komponente (B) mindestens ein Polyamid 6I/6T.

40 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Begriffe „Komponente (A)“ und „mindestens ein teilkristallines Polyamid“ synonym gebraucht und besitzen daher die gleiche Bedeutung.

Entsprechendes gilt für die Begriffe „Komponente (B)“ und „mindestens ein Polyamid 6I/6T“. Diese Begriffe werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls synonym gebraucht und besitzen daher die gleiche Bedeutung.

5

Das Sinterpulver (SP) kann die Komponenten (A) und (B) in beliebigen Mengen enthalten. Beispielsweise enthält das Sinterpulver (SP) im Bereich von 60 bis 95 Gew.-% der Komponente (A) und im Bereich von 5 bis 40 Gew.-% der Komponente (B), jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten (A) und (B), bevorzugt bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP).

Bevorzugt enthält das Sinterpulver (SP) im Bereich von 60 bis 85 Gew.-% der Komponente (A) und im Bereich von 15 bis 40 Gew.-% der Komponente (B), jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten (A) und (B), bevorzugt bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP).

Besonders bevorzugt enthält das Sinterpulver (SP) im Bereich von 75 bis 85 Gew.-% der Komponente (A) und im Bereich von 15 bis 25 Gew.-% der Komponente (B), jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten (A) und (B), bevorzugt bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch Verfahren, bei dem das Sinterpulver (SP) im Bereich von 60 bis 85 Gew.-% der Komponente (A) und im Bereich von 15 bis 40 Gew.-% der Komponente (B) enthält, jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten (A) und (B).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Sinterpulver (SP) im Bereich von 75 bis 90 Gew.-% der Komponente (A) und im Bereich von 10 bis 25 Gew.-% der Komponente (B), jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten (A) und (B), bevorzugt bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP).

Das Sinterpulver (SP) kann außerdem zusätzlich zumindest ein Additiv, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Antinukleierungsmitteln, Stabilisatoren, Endgruppenfunktionalisierern und Farbstoffen enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch Verfahren, bei dem das Sinterpulver (SP) zusätzlich zumindest ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Antinukleierungsmitteln, Stabilisatoren, Endgruppenfunktionalisierern und Farbstoffen enthält.

8

Ein geeignetes Antinukleierungsmittel ist beispielsweise Lithiumchlorid. Geeignete Stabilisatoren sind beispielsweise Phenole, Phosphite und Kupferstabilisatoren. Geeignete Endgruppenfunktionalisierer sind beispielsweise Terephthalsäure, Adipinsäure und Propionsäure. Bevorzugte Farbstoffe sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruß, Neutralrot, anorganischen Schwarzfarbstoffen und organischen Schwarzfarbstoffen.

Besonders bevorzugt ist das zumindest eine Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Stabilisatoren und Farbstoffen.

Als Stabilisator sind Phenole insbesondere bevorzugt.

Daher ist das zumindest eine Additiv insbesondere bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenolen, Ruß, anorganischen Schwarzfarbstoffen und organischen Schwarzfarbstoffen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem das Sinterpulver (SP) zusätzlich zumindest ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenolen, Ruß, anorganischen Schwarzfarbstoffen und organischen Schwarzfarbstoffen enthält.

Ruß ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise erhältlich unter dem Handelsnamen Spezienschwarz 4 von Evonik, unter dem Handelsnamen Printex U von Evonik, unter dem Handelsnamen Printex 140 von Evonik, unter dem Handelsnamen Spezienschwarz 350 von Evonik oder unter dem Handelsnamen Spezienschwarz 100 von Evonik.

Ein bevorzugter anorganischer Schwarzfarbstoff ist beispielsweise unter dem Handelsnamen Sicopal Black K0090 der BASF SE oder unter dem Handelsnamen Sicopal Black K0095 der BASF SE erhältlich.

Ein bevorzugter organischer Schwarzfarbstoff ist beispielsweise Nigrosin.

Das Sinterpulver (SP) kann beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% des zumindest einen Additivs enthalten, bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP).

Die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls des zumindest einen Additivs, addieren sich üblicherweise zu 100 Gew.-%.

9

Das Sinterpulver (SP) weist Partikel auf. Diese Partikel haben beispielsweise eine Größe im Bereich von 10 bis 250 μm , bevorzugt im Bereich von 15 bis 200 μm , besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 120 μm und insbesondere bevorzugt im Bereich von 20 bis 110 μm .

5

Das erfindungsgemäße Sinterpulver (SP) weist beispielsweise

einen D10-Wert im Bereich von 10 bis 30 μm ,
einen D50-Wert im Bereich von 25 bis 70 μm und
einen D90-Wert im Bereich von 50 bis 150 μm auf.

10

Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Sinterpulver (SP)

einen D10-Wert im Bereich von 20 bis 30 μm ,
einen D50-Wert im Bereich von 40 bis 60 μm und
einen D90-Wert im Bereich von 80 bis 110 μm auf.

15

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem das Sinterpulver (SP)

20

einen D10-Wert im Bereich von 10 bis 30 μm ,
einen D50-Wert im Bereich von 25 bis 70 μm und
einen D90-Wert im Bereich von 50 bis 150 μm

25

aufweist.

Unter dem "D10-Wert" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Partikelgröße verstanden, bei der 10 Vol.-% der Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel kleiner oder gleich dem D10-Wert sind und 90 Vol.-% der Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel größer als der D10-Wert sind. In Analogie dazu wird unter dem "D50-Wert" die Partikelgröße verstanden, bei der 50 Vol.-% der Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel kleiner oder gleich dem D50-Wert sind und 50 Vol.-% der Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel größer als der D50-Wert sind. Entsprechend wird unter dem "D90-Wert" die Partikelgröße verstanden, bei der 90 Vol.-% der Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel kleiner oder gleich dem D90-Wert sind und 10 Vol.-% der Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel größer als der D90-Wert sind.

30

35

Zur Ermittlung der Partikelgrößen wird das Sinterpulver (SP) trocken mittels Druckluft oder in einem Lösungsmittel, wie beispielsweise Wasser oder Ethanol, suspendiert und diese Suspension vermessen. Die Bestimmung des D10-, D50- und D90-Wertes erfolgt

40

mittels Laserbeugung unter Verwendung eines Master Sizers 3000 der Firma Malvern. Die Auswertung erfolgt mittels Fraunhofer-Beugung.

Das Sinterpulver (SP) weist üblicherweise eine Schmelztemperatur (T_M) im Bereich von 180 bis 270 °C auf. Bevorzugt liegt die Schmelztemperatur (T_M) des Sinterpulvers (SP) im Bereich von 185 bis 260 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 190 bis 245 °C.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem das Sinterpulver (SP) eine Schmelztemperatur (T_M) im Bereich von 180 bis 270°C aufweist.

Die Schmelztemperatur (T_M) wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung bestimmt mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK; Differential Scanning Calorimetry, DSC). Es werden wie vorstehend beschrieben üblicherweise ein Heizlauf (H) und ein Kühllauf (K) gemessen. Dabei wird ein DSC-Diagramm wie es in Figur 1 beispielhaft gezeigt ist erhalten. Unter der Schmelztemperatur (T_M) wird dann die Temperatur verstanden, bei der der Aufschmelzpeak des Heizlaufs (H) des DSC-Diagramms ein Maximum aufweist. Die Schmelztemperatur (T_M) ist also von der Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) verschieden. Üblicherweise liegt die Schmelztemperatur (T_M) oberhalb der Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}).

Das Sinterpulver (SP) weist außerdem üblicherweise eine Kristallisationstemperatur (T_C) im Bereich von 120 bis 190 °C auf. Bevorzugt liegt die Kristallisationstemperatur (T_C) des Sinterpulvers (SP) im Bereich von 130 bis 180 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 140 bis 180 °C.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem das Sinterpulver (SP) eine Kristallisationstemperatur (T_C) im Bereich von 120 bis 190°C aufweist.

Die Kristallisationstemperatur (T_C) wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK; Differential Scanning Calorimetry, DSC) bestimmt. Dabei werden wie vorstehend beschrieben üblicherweise ein Heizlauf (H) und ein Kühllauf (K) gemessen. Dabei wird ein DSC-Diagramm wie es in Figur 1 beispielhaft gezeigt ist erhalten. Die Kristallisationstemperatur (T_C) ist dann die Temperatur am Minimum des Kristallisationspeaks der DSC-Kurve. Die Kristallisationstemperatur (T_C) ist also von der Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset}) verschieden. Die Kristallisationstemperatur (T_C) liegt üblicherweise unterhalb der Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset}).

Das Sinterpulver (SP) weist außerdem üblicherweise eine Sinterfenster (W_{SP}) auf. Das Sinterfenster (W_{SP}) ist wie vorstehend beschrieben, die Differenz zwischen der Onset-

11

Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) und der Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset}). Die Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) und die Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset}) werden wie vorstehend beschrieben bestimmt.

- 5 Das Sinterfenster (W_{SP}) des Sinterpulvers (SP) liegt vorzugsweise im Bereich von 15 bis 40 K (Kelvin), besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 35 K und insbesondere bevorzugt im Bereich von 20 bis 33 K.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem das Sinterpulver (SP) ein Sinterfenster (W_{SP}) aufweist, wobei das Sinterfenster (W_{SP}) die Differenz zwischen der Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) und der Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset}) ist und wobei das Sinterfenster (W_{SP}) im Bereich von 15 bis 40 K liegt.

- 15 Das Sinterpulver (SP) kann nach allen dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden. Bevorzugt wird das Sinterpulver (SP) hergestellt durch Vermahlung der Komponenten (A) und (B) sowie gegebenenfalls des zumindest einen Additivs.

20 Die Herstellung des Sinterpulvers (SP) durch Vermahlung kann nach allen dem Fachmann bekannten Methoden durchgeführt werden. Beispielsweise werden die Komponente (A) und die Komponente (B), sowie gegebenenfalls das zumindest eine Additiv, in eine Mühle gegeben und darin vermahlen.

25 Als Mühle eignen sich alle dem Fachmann bekannten Mühlen, beispielsweise Sichtertermühlen, Gegenstrahlmühlen, Hammermühlen, Kugelmühlen, Schwingmühlen oder Rotormühlen.

30 Das Mahlen in der Mühle kann ebenfalls nach allen dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Beispielsweise kann die Mahlung unter Inertgas stattfinden und/oder unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff. Die Kühlung mit flüssigem Stickstoff ist bevorzugt.

35 Die Temperatur bei der Mahlung ist beliebig. Bevorzugt wird die Mahlung bei Temperaturen von flüssigem Stickstoff durchgeführt, beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich -210 bis -195 °C.

40 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem das Sinterpulver (SP) hergestellt wird durch Vermahlung der Komponenten (A) und (B) bei einer Temperatur im Bereich von -210 bis -195°C.

Die Komponente (A), die Komponente (B) sowie gegebenenfalls das zumindest eine Additiv können nach allen dem Fachmann bekannten Methoden in die Mühle

12

eingbracht werden. Beispielsweise können die Komponente (A) und die Komponente (B) sowie gegebenenfalls das zumindest eine Additiv separat in die Mühle gegeben und darin vermahlen und so miteinander vermischt werden. Außerdem ist es möglich und erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Komponente (A) und die Komponente (B) sowie gegebenenfalls das zumindest eine Additiv miteinander compoundiert und anschließend in die Mühle gegeben werden.

Verfahren zur Compoundierung sind dem Fachmann als solche bekannt. Beispielsweise können die Komponente (A) und die Komponente (B) sowie gegebenenfalls das zumindest eine Additiv in einem Extruder compoundiert werden, anschließend aus diesem extrudiert und dann in die Mühle gegeben werden.

Komponente (A)

Die Komponente (A) ist mindestens ein teilkristallines Polyamid.

„Mindestens ein teilkristallines Polyamid“ bedeutet erfindungsgemäß sowohl genau ein teilkristallines Polyamid als auch eine Mischung aus zwei oder mehreren teilkristallinen Polyamiden.

„Teilkristallin“ bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass das Polyamid eine Schmelzenthalpie $\Delta H_{2(A)}$ von größer als 45 J/g, bevorzugt von größer als 50 J/g und insbesondere bevorzugt von größer als 55 J/g aufweist, jeweils gemessen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) gemäß ISO 11357-4 : 2014.

Die erfindungsgemäße Komponente (A) weist außerdem bevorzugt eine Schmelzenthalpie $\Delta H_{2(A)}$ von weniger als 200 J/g, besonders bevorzugt von weniger als 150 J/g und insbesondere bevorzugt von weniger als 100 J/g auf, jeweils gemessen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) gemäß ISO 11357-4 : 2014.

Erfindungsgemäß enthält die Komponente (A) mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-$ Einheiten, wobei m 4, 5, 6, 7 oder 8 bedeutet, $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-$ Einheiten, wobei n 3, 4, 5, 6 oder 7 bedeutet und $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_o-\text{CO}-$ Einheiten, wobei o 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet.

Bevorzugt enthält die Komponente (A) mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-$ Einheiten, wobei m 5, 6, oder 7, bedeutet, $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-$ Einheiten, wobei n 4, 5 oder 6 bedeutet und $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_o-\text{CO}-$ Einheiten, wobei o 3, 4 oder 5 bedeutet.

13

Insbesondere bevorzugt enthält die Komponente (A) mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-}$ Einheiten, $\text{-CO-(CH}_2\text{)}_5\text{-NH-}$ Einheiten und $\text{-CO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO-}$ Einheiten.

- 5 Enthält die Komponente (A) mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $\text{-CO-(CH}_2\text{)}_n\text{-NH-}$ Einheiten, dann leiten sich diese Einheiten von Lactamen mit 5 bis 9 Ringgliedern, bevorzugt von Lactamen mit 6 bis 8 Ringgliedern, insbesondere bevorzugt von Lactamen mit 7 Ringgliedern ab.
- 10 Lactame sind dem Fachmann bekannt. Unter Lactamen werden erfindungsgemäß im Allgemeinen zyklische Amide verstanden. Diese weisen im Ring erfindungsgemäß 4 bis 8 Kohlenstoffatome, bevorzugt 5 bis 7 Kohlenstoffatome und insbesondere bevorzugt 6 Kohlenstoffatome auf.
- 15 Beispielsweise sind die Lactame ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Butyro-4-lactam (γ -Lactam; γ -Butyrolactam), 2-Piperidinon (δ -Lactam; δ -Valerolactam), Hexano-6-lactam (ϵ -Lactam; ϵ -Caprolactam), Heptano-7-lactam (ζ -Lactam; ζ -Heptanolactam) und Octano-8-lactam (η -Lactam; η -Octanolactam).
- 20 Bevorzugt sind die Lactame ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Piperidinon (δ -Lactam; δ -Valerolactam), Hexano-6-lactam (ϵ -Lactam; ϵ -Caprolactam) und Heptano-7-lactam (ζ -Lactam; ζ -Heptanolactam). Insbesondere bevorzugt ist ϵ -Caprolactam.

- 25 Enthält die Komponente (A) mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_m\text{-NH-}$ Einheiten, so leiten sich diese Einheiten von Diaminen ab. Die Komponente (A) wird dann also erhalten durch Umsetzung von Diaminen, vorzugsweise durch Umsetzung von Diaminen mit Dicarbonsäuren.

- 30 Geeignete Diamine enthalten 4 bis 8 Kohlenstoffatome, bevorzugt 5 bis 7 Kohlenstoffatome und insbesondere bevorzugt 6 Kohlenstoffatome.

- Derartige Diamine sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Diaminobutan (Butan-1,4-diamin; Tetramethylendiamin; Putrescin), 1,5-Diaminopentan (Pentamethylendiamin; Pentan-1,5-diamin; Cadaverin), 35 1,6-Diaminohexan (Hexamethylendiamin; Hexan-1,6-diamin), 1,7-Diaminoheptan und 1,8-Diaminooctan. Bevorzugt sind die Diamine ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,5-Diaminopentan, 1,6-Diaminohexan und 1,7-Diaminoheptan. Insbesondere bevorzugt ist 1,6-Diaminohexan.

- 40 Enthält die Komponente (A) mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $\text{-CO-(CH}_2\text{)}_o\text{-CO-}$ Einheiten, dann sind diese Einheiten üblicherweise abgeleitet von Dicarbonsäuren. Die Komponente (A) wurde dann also durch

14

Umsetzung von Dicarbonsäuren, vorzugsweise durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen, erhalten.

Die Dicarbonsäuren enthalten dann 4 bis 8 Kohlenstoffatome, bevorzugt 5 bis 7 Kohlenstoffatome und insbesondere bevorzugt 6 Kohlenstoffatome.

Diese Dicarbonsäuren sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Butandisäure (Bernsteinsäure), Pentandisäure (Glutarsäure), Hexandisäure (Adipinsäure), Heptandisäure (Pimelinsäure) und Octandisäure (Korksäure, Suberinsäure). Bevorzugt sind die Dicarbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pentandisäure, Hexandisäure und Heptandisäure, insbesondere bevorzugt ist Hexandisäure.

Die Komponente (A) kann darüber hinaus noch weitere Einheiten enthalten. Beispielsweise Einheiten, die sich von Lactamen mit 10 bis 13 Ringgliedern, wie Capryllactam und/oder Laurinlactam, ableiten.

Darüber hinaus kann die Komponente (A) Einheiten enthalten, die von Dicarbonsäurealkanen (aliphatischen Dicarbonsäuren) mit 9 bis 36 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 9 bis 12 Kohlenstoffatomen, und besonders bevorzugt 9 bis 10 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind. Darüber hinaus sind aromatische Dicarbonsäuren geeignet.

Beispielhaft seien hier Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure sowie Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure als Dicarbonsäuren genannt.

Außerdem kann die Komponente (A) beispielsweise Einheiten enthalten, die abgeleitet sind von m-Xylylendiamin, Di-(4-aminophenyl)methan, Di-(4-aminocyclohexyl)-methan, 2,2-Di-(4-aminophenyl)-propan und 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan und/oder 1,5-Diamino-2-methyl-pentan.

Die nachfolgende, nicht abschließende Aufstellung, enthält die bevorzugten Komponenten (A) für den Einsatz im erfindungsgemäßen Sinterpulver (SP) sowie die enthaltenen Monomere.

35

AB-Polymere:

PA 4	Pyrrolidon
PA 6	ϵ -Caprolactam
PA 7	Enantholactam
PA 8	Capryllactam

40

AA/BB-Polymere:

- | | | |
|----|---------------|--|
| | PA 46 | Tetramethyldiamin, Adipinsäure |
| | PA 66 | Hexamethyldiamin, Adipinsäure |
| 5 | PA 69 | Hexamethyldiamin, Azelainsäure |
| | PA 610 | Hexamethyldiamin, Sebacinsäure |
| | PA 612 | Hexamethyldiamin, Decandicarbonsäure |
| | PA 613 | Hexamethyldiamin, Undecandicarbonsäure |
| | PA 6T | Hexamethyldiamin, Terephthalsäure |
| 10 | PA MXD6 | m-Xylyldiamin, Adipinsäure |
| | PA 6/6I | (siehe PA 6), Hexamethyldiamin, Isophthalsäure |
| | PA 6/6T | (siehe PA 6 und PA 6T) |
| | PA 6/66 | (siehe PA 6 und PA 66) |
| 15 | PA 6/12 | (siehe PA 6), Lauryllactam |
| | PA 66/6/610 | (siehe PA 66, PA 6 und PA 610) |
| | PA 6I/6T/PACM | wie PA 6I/6T und Diaminodicyclohexylmethan |
| | PA 6/6I6T | (siehe PA 6 und PA 6T), Hexamethyldiamin, Isophthalsäure |
- 20 Bevorzugt ist die Komponente (A) daher ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus PA 6, PA 6.6, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.36, PA 6/6.6, PA 6/6I6T, PA 6/6T und PA 6/6I.
- Insbesondere bevorzugt ist die Komponente (A) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus PA 6, PA 6.10, PA 6.6/6, PA 6/6T und PA 6.6. Mehr bevorzugt ist die
- 25 Komponente (A) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus PA 6 und PA 6/6.6. Am meisten bevorzugt ist die Komponente (A) PA 6.
- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem die Komponente (A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus PA 6, PA 6.6, PA 6.10,
- 30 PA 6.12, PA 6.36, PA 6/6.6, PA 6/6I6T, PA 6/6T und PA 6/6I.
- Die Komponente (A) weist im Allgemeinen eine Viskositätszahl von 70 bis 350 ml/g, vorzugsweise von 70 bis 240 ml/g auf. Die Bestimmung der Viskositätszahl erfolgt erfindungsgemäß aus einer 0,5 Gew.-%igen Lösung der Komponente (A) und in
- 35 96 Gew.-%iger Schwefelsäure bei 25 °C gemäß ISO 307.
- Die Komponente (A) weist vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_w) im Bereich von 500 bis 2 000 000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 5 000 bis 500 000 g/mol und insbesondere bevorzugt im Bereich von 10 000 bis
- 40 100 000 g/mol, auf. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) wird bestimmt gemäß ASTM D4001.

16

Die Komponente (A) weist üblicherweise eine Schmelztemperatur (T_M) auf. Die Schmelztemperatur (T_M) der Komponente (A) liegt beispielsweise im Bereich von 70 bis 300 °C und bevorzugt im Bereich von 220 bis 295 °C. Die Schmelztemperatur (T_M) der Komponente (A) wird wie vorstehend für die Schmelztemperatur (T_M) des Sinterpulvers (SP) beschrieben mittels dynamischer Differenzkalorimetrie bestimmt.

Die Komponente (A) weist außerdem üblicherweise eine Glasübergangstemperatur (T_G) auf. Die Glasübergangstemperatur (T_G) der Komponente (A) liegt beispielsweise im Bereich von 0 bis 110 °C und bevorzugt im Bereich von 40 bis 105 °C.

Die Glasübergangstemperatur (T_G) der Komponente (A) wird mittels dynamischer Differenzkalorimetrie bestimmt. Zur Bestimmung werden erfindungsgemäß zunächst ein erster Heizlauf (H1), dann ein Kühllauf (K) und anschließend ein zweiter Heizlauf (H2) einer Probe der Komponente (A) (Einwaage ca. 8,5 g) gemessen. Die Heizrate beim ersten Heizlauf (H1) und beim zweiten Heizlauf (H2) beträgt 20 K/min, die Kühlrate beim Kühllauf (K) beträgt ebenfalls 20 K/min. Im Bereich des Glasübergangs der Komponente (A) wird im zweiten Heizlauf (H2) des DSC-Diagramms eine Stufe erhalten. Die Glasübergangstemperatur (T_G) der Komponente (A) entspricht der Temperatur bei halber Stufenhöhe im DSC-Diagramm.

Komponente (B)

Erfindungsgemäß ist die Komponente (B) mindestens ein Polyamid 6I/6T.

„Mindestens ein Polyamid 6I/6T“ bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl genau ein Polyamid 6I/6T als auch eine Mischung aus zwei oder mehreren Polyamiden 6I/6T.

Polyamid 6I/6T ist ein Copolymer aus Polyamid 6I und Polyamid 6T.

Bevorzugt besteht die Komponente (B) aus Einheiten, die von Hexamethyldiamin, von Terephthalsäure und von Isophthalsäure abgeleitet sind.

Anders ausgedrückt ist die Komponente (B) also ein Copolymer, das hergestellt ist ausgehend von Hexamethyldiamin, Terephthalsäure und Isophthalsäure.

Die Komponente (B) ist bevorzugt ein statistisches Copolymer.

Das als Komponente (B) eingesetzte mindestens eine Polyamid 6I/6T kann beliebige Anteile an 6I- und an 6T-Baueinheiten enthalten. Bevorzugt liegt das molare Verhältnis von 6I-Baueinheiten zu 6T-Baueinheiten im Bereich von 1 zu 1 bis 3 zu 1, besonders

17

bevorzugt im Bereich von 1,5 zu 1 bis 2,5 zu 1 und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1,8 zu 1 bis 2,3 zu 1.

Die Komponente (B) ist ein amorphes Copolyamid.

5

„Amorph“ bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die reine Komponente (B) bei der dynamischen Differenzkalometrie (*differential scanning calorimetry; DSC*) gemessen gemäß ISO 11357 keinen Schmelzpunkt aufweist.

10 Die Komponente (B) weist eine Glasübergangstemperatur (T_G) auf. Die Glasübergangstemperatur (T_G) der Komponente (B) liegt üblicherweise im Bereich von 100 bis 150 °C, bevorzugt im Bereich von 115 bis 135 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 120 bis 130 °C. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur (T_G) der Komponente (B) erfolgt mittels dynamischer Differenzkalometrie wie vorstehend
15 für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur (T_G) der Komponente (A) beschrieben.

Die MVR (275 °C / 5 kg) (Schmelze-Volumenfließrate; Melt Volume-flow Rate, MVR) liegt bevorzugt im Bereich von 50 ml/10 min bis 150 ml/10 min, besonders bevorzugt
20 im Bereich von 95 ml/10 min bis 105 ml/10 min.

Die Nullviskosität η_0 (Zero shear rate viscosity) der Komponente (B) liegt beispielsweise im Bereich von 770 bis 3250 Pas. Die Nullviskosität η_0 (Zero shear rate viscosity) wird bestimmt mit einem Rotationsviskosimeter „DHR-1“ der Firma TA
25 Instruments und einer Platte-Platte-Geometrie mit einem Durchmesser von 25 mm und einem Spaltabstand von 1 mm. Es werden ungetemperte Proben der Komponente (B) für 7 Tage bei 80 °C unter Vakuum getrocknet und diese dann mit zeitabhängigem Frequenzsweep (Sequenztest) mit einem Kreisfrequenzbereich von 500 bis 0,5 rad/s gemessen. Es wurden folgende weitere Messparameter verwendet: Deformation:
30 1,0 %, Messtemperatur: 240 °C, Messzeit: 20 min, Vorheizzeit nach Probenpräparation: 1,5 min.

Die Komponente (B) weist eine Aminoendgruppenkonzentration (AEG) auf, die bevorzugt im Bereich von 30 bis 45 mmol/kg und insbesondere bevorzugt im Bereich
35 von 35 bis 42 mmol/kg liegt.

Zur Bestimmung der Aminoendgruppenkonzentration (AEG) wird 1 g der Komponente (B) in 30 ml eines Phenol/Methanol-Gemischs (Volumenverhältnis Phenol : Methanol 75:25) gelöst und anschließend mit 0,2 N Salzsäure in Wasser
40 potentiometrisch titriert.

18

Die Komponente (B) weist eine Carboxylendgruppenkonzentration (CEG) auf, die bevorzugt im Bereich von 60 bis 155 mmol/kg und insbesondere bevorzugt im Bereich von 80 bis 135 mmol/kg liegt.

- 5 Zur Bestimmung der Carboxylendgruppenkonzentration (CEG) wird 1 g der Komponente (B) in 30 ml Benzylalkohol aufgelöst. Anschließend wird bei 120 °C mit 0,05 N Kalilauge in Wasser visuell titriert.

Formkörper

10

Erfindungsgemäß wird durch das weiter oben beschriebene Verfahren des selektiven Lasersinterns ein Formkörper erhalten. Das bei der selektiven Belichtung mit dem Laser aufgeschmolzene Sinterpulver (SP) erstarrt nach der Belichtung wieder und bildet so den erfindungsgemäßen Formkörper. Der Formkörper kann direkt nach dem

15 Erstarren des aufgeschmolzenen Sinterpulvers (SP) aus dem Pulverbett entnommen werden. Ebenso ist es möglich, den Formkörper erst abzukühlen und dann erst aus dem Pulverbett zu entnehmen. Gegebenenfalls anhaftende Partikel des Sinterpulvers (SP), das nicht aufgeschmolzen worden ist, können mechanisch nach bekannten Verfahren von der Oberfläche entfernt werden. Verfahren zur

20 Oberflächenbehandlung des Formkörpers umfassen beispielsweise das Gleitschleifen oder Gleitspanen sowie Sandstrahlen, Glaskugelstrahlen oder Mikrostrahlen.

Es ist außerdem möglich, die erhaltenen Formkörper weiterzuverarbeiten oder beispielsweise die Oberflächen zu behandeln.

25

Der erfindungsgemäße Formkörper enthält beispielsweise im Bereich von 60 bis 95 Gew.-% der Komponente (A) und im Bereich von 5 bis 40 Gew.-% der Komponente (B), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers.

- 30 Bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Formkörper im Bereich von 60 bis 85 Gew.-% der Komponente (A) und im Bereich von 15 bis 40 Gew.-% der Komponente (B), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers.

- 35 Besonders bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Formkörper im Bereich von 75 bis 85 Gew.-% der Komponente (A) und im Bereich von 15 bis 25 Gew.-% der Komponente (B), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers.

- 40 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Formkörper im Bereich von 75 bis 90 Gew.-% der Komponente (A) und im Bereich von 10 bis 25 Gew.-% der Komponente (B), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers.

Erfindungsgemäß handelt es sich bei der Komponente (A) um die Komponente (A), die im Sinterpulver (SP) enthalten war, ebenso handelt es sich bei der Komponente (B) um die Komponente (B), die im Sinterpulver (SP) enthalten war.

- 5 Enthielt das Sinterpulver (SP) das zumindest eine Additiv, so enthält auch der erfindungsgemäß erhaltene Formkörper das zumindest eine Additiv.

Dem Fachmann ist klar, dass durch die Belichtung des Sinterpulvers (SP) mit dem Laser, die Komponente (A), die Komponente (B) sowie gegebenenfalls das zumindest
10 eine Additiv chemische Reaktion eingehen können und sich dadurch verändern können. Derartige Reaktionen sind dem Fachmann bekannt.

Bevorzugt gehen die Komponente (A), die Komponente (B) sowie gegebenenfalls das zumindest eine Additiv, durch die Belichtung des Sinterpulvers (SP) mit dem Laser,
15 keine chemische Reaktion ein, sondern das Sinterpulver (SP) schmilzt lediglich auf.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Formkörper, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

- 20 Durch die Verwendung eines Polyamids 6I/6T in dem erfindungsgemäßen Sinterpulver (SP) wird das Sinterfenster (W_{SP}) des Sinterpulvers (SP) gegenüber dem Sinterfenster (W_A) der Komponente (A) verbreitert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung eines
25 Polyamids 6I/6T in einem Sinterpulver (SP), das die Komponenten

- (A) mindestens ein teilkristallines Polyamid enthaltend mindestens eine Einheit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-NH-(CH_2)_m-NH-$ Einheiten, wobei m 4, 5, 6, 7 oder 8 bedeutet, $-CO-(CH_2)_n-NH-$ Einheiten, wobei n 3, 4, 5, 6 oder 7
30 bedeutet, und $-CO-(CH_2)_o-CO-$ Einheiten, wobei o 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet,

(B) mindestens ein Polyamid 6I/6T

enthält, zur Verbreiterung des Sinterfensters (W_{SP}) des Sinterpulvers (SP) gegenüber
35 dem Sinterfenster (W_A) der Komponente (A), wobei das Sinterfenster ($W_{SP}; W_A$) jeweils die Differenz zwischen der Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) und der Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset}) ist.

Beispielsweise liegt das Sinterfenster (W_A) der Komponente (A) im Bereich von 5 bis
40 30 K (Kelvin), bevorzugt im Bereich von 9 bis 25 K und insbesondere bevorzugt im Bereich von 15 bis 21 K.

20

Das Sinterfenster (W_{SP}) des Sinterpulvers (SP) verbreitert sich gegenüber dem Sinterfenster (W_A) der Komponente (A) beispielsweise um 2 bis 20 °C, bevorzugt um 2,5 bis 18 °C und insbesondere bevorzugt um 4 bis 12 °C.

- 5 Es versteht sich von selbst, dass das Sinterfenster (W_{SP}) des Sinterpulvers (SP) breiter ist als das Sinterfenster (W_A) der im Sinterpulver (SP) enthaltenen Komponente (A).

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert, ohne sie hierauf zu beschränken.

10

Beispiele:

Es werden die folgenden Komponenten eingesetzt:

- 15 - Teilkristallines Polyamid (Komponente (A)):

	(P1a) Polyamid 6	(Ultramid® B27, BASF SE)
	(P1b) Polyamid 6	(Ultramid® B24, BASF SE)
	(P1c) Polyamid 6	(Ultramid® B22, BASF SE)
20	(P2) Polyamid 6.10	(Ultramid® S3K Balance, BASF SE)
	(P3) Polyamid 6.6/6	(Copolymer, BASF SE)
	(P4) Polyamid 6.6	(Ultramid® A27, BASF SE)
	(P5) Polyamid PA6/6I6T	(Copolymer, hergestellt wie nachfolgend beschrieben, BASF SE)
25	(P6) Polyamid PA6/66	(Ultramid® C33, BASF SE)
	(P7) Polyamid 6.36	(experimentelles Produkt aus Hexamethyldiamin und Pripol, Fa. Croda, BASF SE)
	(P8) Polyamid PA6/6I6T	(Copolymer, hergestellt wie nachfolgend beschrieben, BASF SE)
30	(P9) Polyamid PA6/6I6T	(Copolymer, hergestellt wie nachfolgend beschrieben, BASF SE)
	(P10) Polyamid PA6/6I6T	(Copolymer, hergestellt wie nachfolgend beschrieben, BASF SE)
35	(P11) Polyamid PA12	(Grilamid L16, EMS)
	(P12) Polyamid PA6T/6	(Ultramid® T, BASF SE)
	(P13) Polyamid 6/6.6	(Ultramid® C33, BASF SE)

- Amorphes Polyamid (AP) (Komponente (B)):

40

21

- (AP1) Polyamid DTDI (aus 1,3-Benzoldicarbonsäure, 1,6-Hexadiamin und 2-Methyl-1,5-Pentandiamin) (PPA 201, Invista)
- (AP2) Polyamid MACM.14 (Rilsan Clear G350, Arkema)
- 5 (AP3) Polyamid 12/MACM.I (Grilamid TR55, EMS)
- (AP4) Polyamid 12/MACM.12 (Grilamid TR90, EMS)
- (AP5) Polyamid PACM.12 (Trogamid CX 7323, Evonik)
- (AP6) Polyamid 6I/6T (Grivory G16, EMS), mit einem molaren Verhältnis von 6I:6T von 1,9:1
- 10 (AP7) Polyamid 6I/6T (Grivory G21, EMS), mit einem molaren Verhältnis von 6I:6T von 2,1:1
- (AP8) Polyamid 6I/6T (Selar PA3426 R, DuPont), mit einem molaren Verhältnis von 6I:6T von 2,2:1
- 15 - Additiv :
- (A1) Irganox 1098 (N,N'-hexane-1,6-diylbis(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionamide))), BASF SE)

20

Herstellung von Polyamid 6/6I6T Copolymeren

Zur Herstellung der Polyamid 6/6I6T-Copolymere (P5, P8, P9, P10) wurden die in Tabelle 1 angegebenen Monomere in den in Tabelle 1 angegebenen molaren Verhältnissen in Gegenwart von Wasser und Natriumhypophosphit polymerisiert. Es wurden 90 Gew.-% Monomere, 0,1 Gew.-% Natriumhypophosphit und 10 Gew.-% Wasser eingesetzt, bezogen auf die Summe der Gewichtsprozent der Monomere, Natriumhypophosphit und Wasser.

30 Die Polymerisation fand bei einer Solltemperatur von 280 °C (Ist-Temperatur im Reaktor 270 °C) in Wasser in einem Zeitraum von 95 Minuten statt. Es wurde 15 min aufgeheizt, dann wurde der Druck von 14 bar für 30 min konstant gehalten und schließlich über 45 min bei konstanter Temperatur entspannt.

35 Tabelle 1

	Caprolactam [mol-%]	Hexamethylen-diamin [mol-%]	Terephthal-säure [mol-%]	Isophthal-säure [mol-%]
P5	82,4	8,8	2,6	6,1
P8	86,8	6,6	1,98	4,62

P9	91,2	4,4	1,3	3,1
P10	95,6	2,2	0,66	1,54

In Tabelle 2 sind wesentliche Parameter der eingesetzten teilkristallinen Polyamide (Komponente (A)) angegeben.

- 5 In Tabelle 3 sind die wesentlichen Parameter für die eingesetzten amorphen Polyamide (Komponente (B)) angegeben.

Tabelle 2

	Typ	AEG [mmol/kg]	CEG [mmol/kg]	T _M [°C]	T _G [°C]	Nullviskosität η ₀ bei 240 °C [Pas]
P1a	PA 6	36	54	220,0	53	399
P1b	PA 6	42,5	78	220,2	54	180
P1c	PA 6	58,3	93	221,0	55	94
P2	PA 6.10			222,4	44	427
P3	PA 66/6			240,2	53	111 (bei 260 °C)
P4	PA 66			261,5	59	202 (bei 280 °C)
P5	PA 6/6I6T	39,1	67	175,6	59	3050
P6	PA 6/66			193,7	50	2300
P7	PA 6.36			71,1 / 82,2	2	-
P8	PA 6/6I6T			187,1	61	-
P9	PA 6/6I6T			201,4	60	-
P10	PA 6/6I6T			209,3	57	-
P11	PA 12			177,2	37	
P12	PA 6T/6			291,1	105	720 (bei 315 °C)
P13	PA 6/6.6			195,3	50	2300 (bei 220 °C)

10 Tabelle 3

	Typ	AEG [mmol/kg]	CEG [mmol/kg]	T _G [°C]	Nullviskosität η ₀ bei 240 °C [Pas]
AP1	PA DTDI	46	43	143	2550
AP2	PA MACM.14	49	51	141	4650
AP3	PA 12/MACM.I	62	71	159	10800
AP4	PA 12/MACM.12	60	63	149	5000
AP5	PA PACM 12	57	56	135	2220 (bei 260 °C)
AP6	PA 6I6T	37	86	125	770

AP7	PA 6I6T	41	90	126	3250
AP8	PA 6I6T	41	132	128	2070

AEG gibt die Aminoendgruppenkonzentration an. Diese wird bestimmt mittels Titration. Zur Bestimmung der Aminoendgruppenkonzentration (AEG) wurden 1 g der Komponente (teilkristallines Polyamid oder amorphes Polyamid) in 30 ml eines Phenol/Methanol-Gemischs (Volumenverhältnis Phenol : Methanol 75:25) gelöst und anschließend mit 0,2 N Salzsäure in Wasser potentiometrisch titriert.

Die CEG gibt die Carboxylendgruppenkonzentration an. Diese wird bestimmt mittels Titration. Zur Bestimmung der Carboxylendgruppenkonzentration (CEG) wurden 1 g der Komponente (teilkristallines Polyamid oder amorphes Polyamid) in 30 ml Benzylalkohol aufgelöst. Anschließend wurde bei 120 °C mit 0,05 N Kalilauge in Wasser visuell titriert.

Die Schmelztemperatur (T_M) der teilkristallinen Polyamide und die Glasübergangstemperaturen (T_G) der teilkristallinen Polyamide und der amorphen Polyamide wurden jeweils mittels dynamischer Differenzkalorimetrie bestimmt. Zur Bestimmung der Schmelztemperatur (T_M) wurde wie vorstehend beschrieben ein erster Heizlauf (H1) mit einer Heizrate von 20 K/min gemessen. Die Schmelztemperatur (T_M) entsprach dann der Temperatur am Maximum des Aufschmelzpeaks des Heizlaufs (H1).

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur (T_G) wurde im Anschluss an den ersten Heizlauf (H1) ein Kühl Lauf (K) und daran anschließend ein zweiter Heizlauf (H2) gemessen. Der Kühl Lauf wurde mit einer Kühlrate von 20 K/min gemessen, der erste Heizlauf (H1) und der zweite Heizlauf (H2) wurden mit einer Heizrate von 20 K/min gemessen. Die Glasübergangstemperatur (T_G) wurde dann wie vorstehend beschrieben auf halber Höhe der Stufe des zweiten Heizlaufs (H2) bestimmt.

Die Nullviskosität η_0 (Zero shear rate viscosity) wurde bestimmt mit einem Rotationsviskosimeter „DHR-1“ der Firma TA Instruments und einer Platte-Platte-Geometrie mit einem Durchmesser von 25 mm und einem Spaltabstand von 1 mm. Es wurden ungetemperte Proben für 7 Tage bei 80 °C unter Vakuum getrocknet und diese dann mit zeitabhängigem Frequenzsweep (Sequenztest) mit einem Kreisfrequenzbereich von 500 bis 0,5 rad/s gemessen. Es wurden folgende weitere Messparameter verwendet: Deformation: 1,0 %, Messtemperatur: 240 °C, Messzeit: 20 min, Vorheizzeit nach Probenpräparation: 1,5 min.

Blends von teilkristallinen Polyamiden

24

Zur Herstellung von Blends von teilkristallinen Polyamiden wurden die teilkristallinen Polyamide in den in Tabelle 4 angegebenen Verhältnissen in einem Doppelschneckenextruder (ZSK 18) bei 260 °C, einer Drehzahl von 200 U/min und einem Durchsatz von 5 kg/h compounding mit einer anschließenden Stranggranulierung.

Die erhaltenen Blends wurden anschließend charakterisiert. Die Schmelztemperatur (T_M) wurde wie vorstehend beschrieben bestimmt.

Die Kristallisationstemperatur (T_C) wurde mittels dynamischer Differenzkalorimetrie bestimmt. Dazu wurden zunächst ein Heizlauf (H) mit einer Heizrate von 20 K/min und anschließend ein Kühllauf (K) mit einer Kühlrate von 20 K/min gemessen. Die Kristallisationstemperatur (T_C) ist die Temperatur am Extremum des Kristallisationspeaks.

Der Betrag der komplexen Viskosität in Scherung (complex shear viscosity) wurde bestimmt mittels Platte-Platte Rotationsrheometer bei einer Kreisfrequenz von 0,5 rad/s und einer Temperatur von 240 °C. Es wurde ein Rotationsviskosimeter „DHR-1“ der Firma TA Instruments verwendet, wobei der Durchmesser 25 mm und der Spaltabstand 1 mm betrug. Es wurden ungetemperte Proben für 7 Tage bei 80 °C unter Vakuum getrocknet und diese dann mit zeitabhängigem Frequenzsweep (Sequenztest) mit einem Kreisfrequenzbereich von 500 bis 0,5 rad/s gemessen. Es wurden folgende weitere Messparameter verwendet: Deformation: 1,0 %, Messzeit: 20 min, Vorheizzeit nach Probenpräparation: 1,5 min.

Das Sinterfenster (W) wurde wie vorstehend beschrieben als Differenz aus der Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) und der Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset}) bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zu sehen.

30

Tabelle 4

Beispiel	(P1a) [Gew.-%]	(P2) [Gew.-%]	(P4) [Gew.-%]	(P6) [Gew.-%]	(P7) [Gew.-%]
Polyamid	PA 6	PA 6.10	PA 66	PA 6/66	PA 6.36
V1	100				
V2	80	20			
V3	90		10		
V4	90			10	
V5	80			20	
V6	80				20

Tabelle 5

Beispiel	Betrag der komplexen Viskosität bei 0,5 rad/s 240 °C [Pas]	T _M [°C]	T _C [°C]	Sinterfenster W [K]
V1	362	220,6	184,3	21,3
V2	536	220,8	187,6	18,1
V3	n. b. (nicht bestimmt)	218,7 / 256,3	195,6	8,3
V4	425	219,3	181,4	21,1
V5	457	219,3	183,9	21,7
V6	-	70,3 / 81,0 / 220,2	187,1	17,5

Die Verwendung von teilkristallinen Polyamiden als Blend mit Polyamid 6 führt nicht zu einer Verbreiterung des Sinterfensters gegenüber dem von reinem PA 6 (V1), sondern zum Teil sogar zu einer deutlichen Verkleinerung.

Blends von teilkristallinen Polyamiden mit amorphen Polyamiden

Zur Herstellung von Blends von teilkristallinen Polyamiden mit amorphen Polyamiden wurden die in Tabelle 6 angegebenen Komponenten in den in Tabelle 6 angegebenen Verhältnissen in einem DSM 15 cm³ Miniextruder (DSM-Micro15-Microcompounder) mit einer Drehzahl von 80 U/min (Umdrehungen pro Minute) bei 260 °C für 3 min (Minuten) Mischzeit compounding und anschließend extrudiert. Die erhaltenen Extrudate wurden anschließend in einer Mühle vermahlen und auf eine Partikelgröße von < 200 µm gesiebt.

Die erhaltenen Blends wurden wie vorstehend beschrieben charakterisiert. Die Sinterfensterverbreiterung gegenüber PA 6 entspricht der Differenz zwischen dem Sinterfenster (W_{SP}) des Blends (des Sinterpulvers (SP)) und dem Sinterfenster (W_A) von PA 6 (Komponente (A)). Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 6

Beispiel	(P1a) [Gew.-%]	(AP1) [Gew.-%]	(AP2) [Gew.-%]	(AP3) [Gew.-%]	(AP4) [Gew.-%]	(AP5) [Gew.-%]	(AP6) [Gew.-%]
Polyamid	PA 6	PA DTDI	PA MACM.14	PA 12/ MACM.I	PA12/ MACM.12	PA PACM.12	PA 6I6T
V7	100						
V8	79	21					

V9	79		21			
V10	79			21		
V11	79				21	
V12	79					21
B13	79					21

Tabelle 7

Beispiel	Betrag der komplexen Viskosität bei 0,5 rad/s, 240 °C [Pas]	T _M [°C]	T _C [°C]	Sinterfenster W [K]	Sinterfensterverbreiterung gegenüber (P1a)	T _G [°C]
V7	370	219,7	187,8	16,7	-	53
V8	n. b.	218,8	183,0	20,1	3,4	68
V9	n. b.	219,5	186,4	19,2	2,5	52
V10	n. b.	218,9	185,2	19,7	3,0	55
V11	1020	219,9	185,4	21,0	4,3	53
V12	1960	219,6/247,4/257,7	186,8	n. b.	-	-
B13	463	219,5	173,2	24,5	7,8	68

Es ist deutlich zu erkennen, dass nur bei Verwendung von Polyamid 6I/6T als amorphes Polyamid (Komponente (B)) eine deutliche Verbreiterung des Sinterfensters (W) gegenüber dem von reinem Polyamid 6 (Vergleichsbeispiel V7) erzielt wird (Beispiel B13).

Blends von Polyamid 6 mit Polyamid 6I/6T

Zur Herstellung von Blends von Polyamid 6 mit Polyamid 6I/6T wurden die in Tabelle 8 angegebenen Komponenten in den in Tabelle 8 angegebenen Verhältnissen in einem DSM 15 cm³ Miniextruder (DSM-Micro15-Microcompounder) mit einer Drehzahl von 80 U/min (Umdrehungen pro Minute) bei 260 °C für eine Mischzeit von 3 min (Minuten) compounding und anschließend extrudiert. Die erhaltenen Extrudate wurden anschließend in einer Mühle vermahlen und auf eine Partikelgröße von < 200 µm gesiebt.

Die erhaltenen Blends wurden wie vorstehend beschrieben charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 gezeigt.

Tabelle 8

Beispiel	(P1a) [Gew.-%]	(P1b) [Gew.-%]	(P1c) [Gew.-%]	(AP6) [Gew.-%]	(AP7) [Gew.-%]	(AP8) [Gew.-%]
Polyamid	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6I6T	PA 6I6T	PA 6I6T

V14	100					
B15	79			21		
B16		79		21		
B17			79	21		
B18	79				21	
B19	79					21

Tabelle 9

Beispiel	Betrag der komplexen Viskosität bei 0,5 rad/s, 240 °C [Pas]	T _M [°C]	T _C [°C]	Sinterfenster W [K]	Sinterfenster-Verbreiterung gegenüber (P1a)	T _G [°C]
V14	370	219,7	187,8	16,7	-	53
B15	463	219,5	173,2	24,5	7,8	68
B16	251	219,4	173,3	24,6	7,9	66
B17	142	219,5	173,4	24,4	7,7	66
B18	641	218,5	176,5	27,6	10,9	66
B19	670	218,5	176,4	24,5	7,8	67

- 5 Alle verwendeten PA 6I6T bewirken eine signifikante Verbreiterung des Sinterfensters und eine deutliche Erhöhung der Glasübergangstemperatur (T_G) des Sinterpulvers (SP). Diese Effekte sind unabhängig vom verwendeten PA 6 Basispolymeren.

Vergleich von PA 6-PA 6I6T-Blends mit PA 6/6I6T-Copolymeren

- 10 Zur Herstellung von Blends von Polyamid 6 mit Polyamid 6I/6T wurden die in Tabelle 10 angegebenen Komponenten in den in Tabelle 10 angegebenen Verhältnissen in einem DSM 15 cm³ Miniextruder (DSM-Micro15-Microcompounder) mit einer Drehzahl von 80 U/min (Umdrehungen pro Minute) bei 260 °C für eine Mischzeit von 3 min (Minuten) compoundiert und anschließend extrudiert.
- 15 Die erhaltenen Extrudate wurden anschließend in einer Mühle vermahlen und auf eine Partikelgröße von < 200 µm gesiebt.

- Die erhaltenen Blends sowie die Copolyamide (P5), (P8), (P9) und (P10) wurden wie vorstehend beschrieben charakterisiert. Zur Bestimmung der thermooxidativen
- 20 Stabilität der Blends wurde die komplexe Scherviskosität von frisch hergestellten Blends sowie von Blends nach Ofenlagerung bei 0,5 % Sauerstoff für 16 Stunden und 195 °C bestimmt. Es wurde das Verhältnis der Viskosität nach Lagerung (nach Alterung) zur Viskosität vor Lagerung (vor Alterung) bestimmt. Die Viskositätsmessung

28

erfolgt mittels Rotationsrheologie bei einer Messfrequenz von 0,5 rad/s bei einer Temperatur von 240 °C.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 gezeigt.

5

Tabelle 10

Beispiel	(P1a) [Gew.-%]	(P5) [Gew.-%]	(AP6) [Gew.-%]	(P8) [Gew.-%]	(P9) [Gew.-%]	(P10) [Gew.-%]
Polyamid	PA 6	PA 6/6I6T	PA 6I6T	PA 6/6I6T	PA 6/6I6T	PA 6/6I6T
V24	100					
B25	79		21			
V20		100				
V21				100		
V22					100	
V23						100

Tabelle 11

Beispiel	Betrag der komplexen Viskosität bei 0,5 rad/s, 240 °C [Pas]	Verhältnis Viskosität nach Alterung zu vor Alterung	T _M [°C]	T _C [°C]	Sinterfenster W [K]	T _G [°C]
V24	370	0,11	219,7	187,8	16,7	53
B25	463	0,25	219,5	173,2	24,5	66
V20	3050	0,54	175,6	121	43,7	59
V21	-	-	187,1	126,8	19	61
V22	-	-	201,4	149,4	19	60
V23	-	-	209,3	166,4	13	57

- 10 Es ist deutlich zu erkennen, dass das Copolymer aus Beispiel V20 trotz identischer molarer Zusammensetzung wie der Blend des erfindungsgemäßen Beispiels B25, eine deutlich niedrigere Schmelztemperatur aufweist. Zudem ist die Viskosität des Copolymers deutlich erhöht. Das Sinterfenster des Copolymers V20 ist deutlich breiter als das des Blends des Beispiels B25. Allerdings weist das Copolymer V20 eine
- 15 gegenüber PA 6 deutlich abgesenkte Schmelztemperatur auf, sodass die Eigenschaften des Copolymers V20 insgesamt deutlich von denen der erfindungsgemäß bevorzugten Komponenten (A) (insbesondere von PA 6) abweichen. Das Copolymer V20 ist daher nicht geeignet zur Herstellung von Formkörpern mittels selektivem Lasersintern.

20

Sinterpulver (SP) für das selektive Lasersintern

29

Zur Herstellung des Sinterpulvers (SP) wurden die in Tabelle 12 angegebenen Komponenten in dem in Tabelle 12 angegebenen Verhältnis in einem Zweischneckenextruder (MC26) mit einer Drehzahl von 300 U/min (Umdrehungen pro Minute) und einem Durchsatz von 10 kg/h bei einer Temperatur von 270 °C compoundiert mit einer anschließenden Stranggranulierung.

Das so erhaltene Granulat wurde auf eine Partikelgröße von 10 bis 100 µm vermahlen.

Die Eigenschaften des erhaltenen Sinterpulvers (SP) wurden wie vorstehend beschrieben bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zu sehen.

Tabelle 12

Bei- spiel	(P1a) [Gew.-%]	(P2) [Gew.-%]	(P3) [Gew.-%]	(P4) [Gew.-%]	(AP6) [Gew.-%]	(AP8) [Gew.-%]	(A1) [Gew.-%]
Poly- amid	PA 6	PA 6.10	PA 66/6	PA 66	PA 6I6T	-	
V24	100						
B26	89				11		
B27	84				16		
B28	79				21		
B29	78,5				21		0,5
V30		100					
B31		78,5			21		0,5
V32			100				
B33			78,5		21		0,5
V34				100			
B35				78,5	21		0,5
B45	78,6				21		0,4
B46	84,6				15		0,4
B47	78,6					21	0,4

Tabelle 13

Bei- spiel	Betrag der komplexen Viskosität bei 0,5 rad/s, 240 °C [Pas]	Verhältnis Viskosität nach Alterung zu vor Alterung	T _M [°C]	T _C [°C]	Sinter- fenster W [K]	Sinter- fenster nach Alterung W [K]	Sinter- fensterver- breiterung ΔW [K]	Sinter- fensterver- breiterung ΔW [K] na- Alterung
V24	370	0,11	219,7	187,8	16,7	11,2	-	-
B26	577	0,17	219,6	180,4	22,0	n. b.	5,3	-
B27	641	0,17	218,6	177,3	24,3	n. b.	7,6	-
B28	637	0,25	217,9	173,4	24,1	23,9	7,4	12,7
B29	692	2,9	217,8	170,2	28,2	26,8	11,5	15,6
V30	464	4,4	221,3	193	18,3	9,6	-	-
B31	813	19,9	220,1	190,4	18,7	14,1	0,4	4,5

V32	110	n. b.	240	208	9,6	n. b.	-	-
B33	290	0,64	236	198	16,1	15,7	6,5	-
V34	158	8,5	262	233	14,3	n. b.	-	-
B35	335	0,72	258	224	18,4	14,1	4,1	-
B45	632	3,4	218,2	172,5	28,3	27,1	11,6	15,9
B46	616	1,9	218,2	178,4	22,4	22,8	5,7	11,6
B47	682	2,5	217,9	177,7	24,0	n.b.	7,3	n.b.

Es ist deutlich zu erkennen, dass das erfindungsgemäße Sinterpulver (SP) ein deutlich verbreitertes Sinterfenster aufweist, auch nach thermooxidativer Lagerung (Alterung). Das erfindungsgemäße Sinterpulver (SP) zeigt auch einen geringeren Abbau des Molekulargewichts nach Alterung, ausgedrückt als das Viskositätsverhältnis.

Lasersinterversuche

Das Sinterpulver (SP) wurde mit einer Schichtdicke von 0,12 mm in den Bauraum mit der in Tabelle 14 angegebenen Temperatur eingebracht. Anschließend wurde das Sinterpulver (SP) mit einem Laser mit der in Tabelle 14 angegebenen Laserleistung und dem angegebenen Punktabstand belichtet, wobei die Geschwindigkeit des Lasers über die Probe beim Belichten bei 5 m/s lag. Der Punktabstand wird auch als Laserabstand oder als Spurabstand bezeichnet. Beim selektiven Lasersintern erfolgt das Scannen üblicherweise in Streifen. Der Punktabstand gibt den Abstand zwischen den Mitten der Streifen, also zwischen den beiden Zentren des Laserstrahls zweier Streifen an.

Tabelle 14

Beispiel	Temperatur [°C]	Laserleistung [W]	Lasergeschwindigkeit [m/s]	Punktabstand [mm]
V24	209	18	5	0,2
B27	195	20 / 25	5	0,2
B28	195	20	5	0,2
B29	200	20 / 25 / 30	5	0,2
V30	200	20 / 25	5	0,2
B31	195	20 / 25	5	0,2
V32	215	25	5	0,2
B33	215	20 / 25	5	0,2
V34	240	25	5	0,2
B35	240	20 / 25	5	0,2
B45	198	25	5	0,2
B46	198	25	5	0,2

B47	198	25	5	0,2
-----	-----	----	---	-----

Anschließend wurden die Eigenschaften der erhaltenen Zugstäbe (Sinterstäbe) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 gezeigt.

- 5 Der Verzug der erhaltenen Sinterstäbe wurde bestimmt, indem der Sinterstab mit der konkaven Seite auf eine planare Fläche gelegt wurde. Anschließend wurde der Abstand (a_m) zwischen der planaren Fläche und dem oberen Rand der Mitte des Sinterstabes bestimmt. Zudem wurde die Dicke (d_m) in der Mitte des Sinterstabs bestimmt. Der Verzug in % bestimmt sich dann gemäß folgender Formel:

10

$$V=100 \cdot (a_m-d_m) / d_m$$

Die Dimension der Sinterstäbe lag üblicherweise bei 80 mm Länge, 10 mm Breite und 4 mm Dicke.

15

Die Biegefestigkeit entspricht der Maximalspannung im Biegeversuch. Der Biegeversuch ist ein Dreipunkt Biegeversuch nach EN ISO 178:2010 + A1:2013.

- 20 Die Prozessfähigkeit wurde qualitativ bewertet, wobei „2“ „gut“ bedeutet, also ein geringer Verzug des Bauteils und „5“ „mangelhaft“, also ein starker Verzug des Bauteils.

Die Oberflächenrauigkeit wird angegeben als mittlere Rauheit Ra und als gemittelte Rautiefe Rz.

25

- Die mittlere Rauheit Ra gibt den mittleren Abstand eines Messpunktes auf der Oberfläche zu einer Mittellinie an. Diese Mittellinie schneidet innerhalb der Bezugsstrecke das wirkliche Profil der Oberfläche so, dass die Summe der Profilaabweichungen bezogen auf die Mittellinie minimal wird. Die mittlere Rauheit Ra entspricht also dem arithmetischen Mittel der betragsmäßigen Abweichung von der Mittellinie.

30

- Die gemittelte Rautiefe Rz wird folgendermaßen ermittelt: Eine definierte Messstrecke auf der Oberfläche des Werkstücks wird in sieben Einzelmessstrecken eingeteilt, wobei die mittleren fünf Messstrecken gleich groß sind. Die Auswertung erfolgt nur über diese fünf Messstrecken. Von jeder dieser Einzelmessstrecken des Profils wird die Differenz aus maximalem und minimalem Wert ermittelt (Einzelrautiefe), anschließend wird aus den so erhaltenen fünf Einzelrautiefen der Mittelwert, die gemittelte Rautiefe Rz gebildet.

35

40

Tabelle 15

Bei- spiel	Verzug Biegestab aus SLS [%]	Verzug [Note]	Prozess- fähigkeit in SLS [Note]	Biegefestig- keit [MPa]	Oberflächen- rauigkeit [µm]
V24	50 ± 5	4	4	n. b.	n. b.
B27	21 ± 9 / 22 ± 5	2	3	108,5	n. b.
B28	n. b.	n.b.	2	n. b.	Ra:12 Rz:35
B29	35 ± 9 / 52 ± 14/ 42 ± 14	3	2	100	Ra:9 Rz:27
V30	21 ± 9 / 13 ± 4	2	3 - 4	73,5	Ra:16 Rz:44
B31	23 ± 4 / 28 ± 9	2	3	101	Ra:13 Rz:36
V32		5	5 (Verzug während des Baus zu stark)		
B33	43 ± 12 / 33 ± 9	3	3	74	Ra:7 Rz:19
V34		5	5 (Verzug während des Baus zu stark)		
B35	21 ± 4 / 14 ± 5	2	2	35	Ra:13 Rz:37

- Für die Zugstäbe (Sinterstäbe) der Beispiele B45 bis B47 wurden zudem in trockenem Zustand nach Trocknung bei 80 °C für 336 Stunden im Vakuum, die Zugfestigkeit, das Zug-E-Modul und die Bruchdehnung gemäß ISO 527-1: 2012 bestimmt. Die Noten für den Verzug sowie die Prozessfähigkeit wurden, wie vorstehend, ermittelt.

Tabelle 15a

Beispiel	Note Verzug	Prozess- fähigkeit in SLS	Zugmodul [MPa]	Zugfestig- keit [MPa]	Bruch- dehnung [%]
B45	2	2	3660	56,7	1,7
B46	3	2	3696	57,2	1,7
B47	3	2	3432	71,7	2,4

- Es ist zu erkennen, dass die aus den erfindungsgemäßen Sinterpulvern (SP) hergestellten Formkörper, eindeutig geringeren Verzug sowie eine bessere Verarbeitbarkeit, höhere Festigkeit und eine geringere Oberflächenrauigkeit aufweisen.

- Die aus den erfindungsgemäßen Sinterpulvern (SP) hergestellten Formkörper weisen zudem ein sehr gutes Zugmodul und eine gute Zugfestigkeit auf. Auch ihre Bruchdehnung ist in einem, für ihre Anwendung geeigneten Bereich.

Blend aus PA 6T/6 und PA 6I/6T, aus PA6/6.6 und PA 6I/6T sowie aus PA 12 und PA 6I/6T

- 5 Zur Herstellung von Blends von Polyamid 6T/6 mit PA 6I/6T sowie von PA 12 mit PA 6I/6T wurden die in Tabelle 16 angegebenen Komponenten in den in Tabelle 16 angegebenen Verhältnissen in einem DSM 15 cm³ Miniextruder (DSM-Micro15-Microcompounder) mit einer Drehzahl von 80 U/min (Umdrehungen pro Minute) bei 260 °C für eine Mischzeit von 3 min (Minuten) compoundiert und anschließend extrudiert. Die erhaltenen Extrudate wurden anschließend in einer Mühle vermahlen und auf eine Partikelgröße von < 200 µm gesiebt.

Beispiele V36 und V39 wurden nicht compoundiert und extrudiert, sondern direkt wie vom Hersteller erhalten verarbeitet.

- 15 Die erhaltenen Blends wurden wie vorstehend beschrieben charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zu sehen.

Tabelle 16

Beispiel	(P11) [Gew.-%]	(P12) [Gew.-%]	(P13) [Gew.-%]	(AP6) [Gew.-%]	Verarbeitung
Polyamid	PA 12	PA 6T/6	PA 6/66	PA 6I/6T	
V36	100				Nicht verarbeitet
V37	100				extrudiert
V38	79			21	extrudiert
V39		100			Nicht verarbeitet
V40		100			extrudiert
B41		79		21	extrudiert
V42			100		extrudiert
B43			90	10	extrudiert
B44			79	21	extrudiert

20 Tabelle 17

Beispiel	T _G [°C]	T _M [°C]	T _C [°C]	Sinterfenster W [K]
V36	37	177,2	130,3	
V37	37	177,8	152,4	17,4
V38	36	177,2	152,3	17,3
V39	105	291,1	241,1	n.d.
V40	104	294,2	253,2	8,6

B41	109	286,9	231,5	n.d.
V42	52	195,5	159,2	20,6
B43	56	194,4	153,2	24,6
B44	63	193,3	141,0	32,5

Im Blend von PA 12 mit PA 6I/6T (Vergleichsbeispiel V38) bleibt die Kristallisationstemperatur (T_C) des Blends gegenüber der Kristallisationstemperatur (T_C) von reinem PA 12 (Vergleichsbeispiel V37) gleich,
 5 ebenso ändert sich die Schmelztemperatur (T_M) nicht. Somit führt PA 6I/6T nicht zu einer Verbreiterung des Sinterfensters.

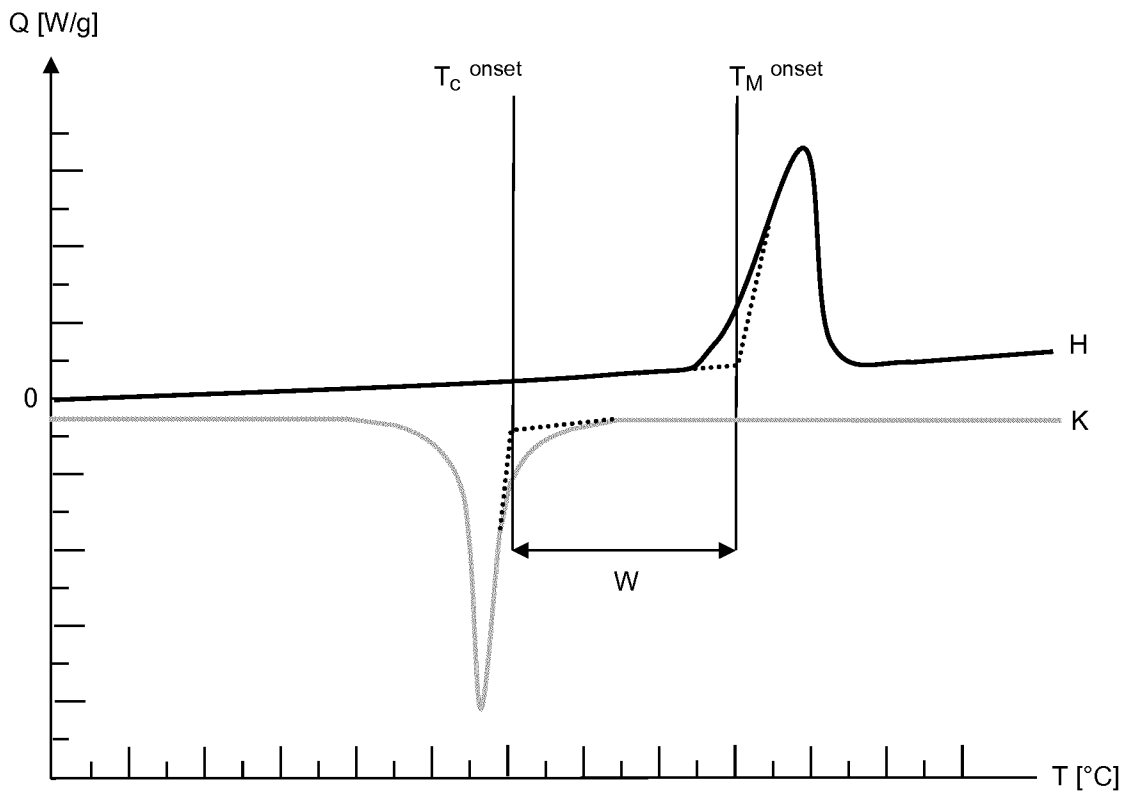
Im Gegensatz dazu liegt die Kristallisationstemperatur (T_C) des Blends von PA 6T/6 mit PA 6I/6T (Beispiel B41) deutlich unterhalb der Kristallisationstemperatur (T_C) des
 10 reinen PA 6T/6. Gleichzeitig wird zwar auch die Schmelztemperatur (T_M) leicht abgesenkt gegenüber der Schmelztemperatur (T_M) des reinen PA 6T/6, allerdings ist die Absenkung der Schmelztemperatur (T_M) geringer als die Absenkung der Kristallisationstemperatur (T_C), sodass insgesamt eine Verbreiterung des Sinterfensters erzielt wird.

15 Im Blend von PA 6/6.6 mit PA 6I/6T ist ebenfalls eine Absenkung der Kristallisationstemperatur (T_C) zu beobachten. Die Schmelztemperatur (T_M) sinkt zwar ebenfalls leicht ab gegenüber reinem PA 6/6.6, allerdings weniger stark als die Kristallisationstemperatur (T_C), sodass insgesamt ein deutlich verbreitertes
 20 Sinterfenster erzielt wird.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers durch selektives Lasersintern eines Sinterpulvers (SP), dadurch gekennzeichnet, dass das Sinterpulver (SP) die Komponenten
- (A) mindestens ein teilkristallines Polyamid enthaltend mindestens eine Einheit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-$ Einheiten, wobei m 4, 5, 6, 7 oder 8 bedeutet, $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-$ Einheiten, wobei n 3, 4, 5, 6 oder 7 bedeutet, und $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_o-\text{CO}-$ Einheiten, wobei o 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet,
- (B) mindestens ein Polyamid 6I/6T
- enthält, wobei das Sinterpulver (SP) im Bereich von 75 bis 90 Gew.-% der Komponente (A) und im Bereich von 10 bis 25 Gew.-% der Komponente (B) enthält, jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten (A) und (B).
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Sinterpulver (SP) zusätzlich zumindest ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenolen, Ruß, anorganischen Schwarzfarbstoffen und organischen Schwarzfarbstoffen enthält.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Sinterpulver (SP) im Bereich von 75 bis 85 Gew.-% der Komponente (A) und im Bereich von 15 bis 25 Gew.-% der Komponente (B) enthält, jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten (A) und (B).
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Sinterpulver (SP)
- einen D10-Wert im Bereich von 10 bis 30 μm ,
einen D50-Wert im Bereich von 25 bis 70 μm und
einen D90-Wert im Bereich von 50 bis 150 μm
- aufweist.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Sinterpulver (SP) eine Schmelztemperatur (T_M) im Bereich von 180 bis 270°C aufweist.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Sinterpulver (SP) eine Kristallisationstemperatur (T_C) im Bereich von 120 bis 190°C aufweist.
- 5
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Sinterpulver (SP) ein Sinterfenster (W_{SP}) aufweist, wobei das Sinterfenster (W_{SP}) die Differenz zwischen der Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) und der Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset}) ist und wobei das Sinterfenster (W_{SP}) im Bereich von 15 bis 40 K liegt.
- 10
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Sinterpulver (SP) hergestellt wird durch Vermahlung der Komponenten (A) und (B) bei einer Temperatur im Bereich von -210 bis -195°C.
- 15
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus PA 6, PA 6.6, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.36, PA 6/6.6, PA 6/6I6T, PA 6/6T und PA 6/6I.
- 20
10. Formkörper erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Verwendung eines Polyamids 6I/6T in einem Sinterpulver (SP), das die Komponenten
- 25
- (A) mindestens ein teilkristallines Polyamid enthaltend mindestens eine Einheit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-NH-(CH_2)_m-NH-$ Einheiten, wobei m 4, 5, 6, 7 oder 8 bedeutet, $-CO-(CH_2)_n-NH-$ Einheiten, wobei n 3, 4, 5, 6 oder 7 bedeutet, und $-CO-(CH_2)_o-CO-$ Einheiten, wobei o 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet,
- 30
- (B) mindestens ein Polyamid 6I/6T
- enthält, zur Verbreiterung des Sinterfensters (W_{SP}) des Sinterpulvers (SP) gegenüber dem Sinterfenster (W_A) der Komponente (A), wobei das Sinterfenster (W_{SP} ; W_A) jeweils die Differenz zwischen der Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) und der Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset}) ist.
- 35



Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/068526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08L77/02 C08L77/06 B29C67/00 B33Y80/00 B33Y70/00
 B33Y10/00
 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 B33Y

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.
A	WO 2016/112283 A1 (SHAKESPEARE CO LLC [US]) 14 July 2016 (2016-07-14) page 25; example 8; table 1 -----	1-11
A	WO 2012/041793 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]; DULLAERT KONRAAD [BE]) 5 April 2012 (2012-04-05) page 6; example 1; table 1 page 4, line 25 - line 32 -----	1-11
X	US 2014/141166 A1 (RODGERS LUKE M B [US]) 22 May 2014 (2014-05-22)	1-11
Y	page 13; example 1; table 1 page 15; claim 1 page 1, paragraph [0003] page 6, paragraph [0077] -----	4
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 4 October 2017	Date of mailing of the international search report 11/10/2017
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/068526

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	VERBELEN LEANDER ET AL: "Characterization of polyamide powders for determination of laser sintering processability", EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, vol. 75, 21 December 2015 (2015-12-21), pages 163-174, XP029398871, ISSN: 0014-3057, DOI: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2015.12.014	4
A	abstract	1-3,5-11
E	----- WO 2017/140764 A1 (BASF SE [DE]) 24 August 2017 (2017-08-24) page 24; example V3; table 1 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/068526

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2016112283	A1	14-07-2016	NONE
WO 2012041793	A1	05-04-2012	EP 2621712 A1 07-08-2013 WO 2012041793 A1 05-04-2012
US 2014141166	A1	22-05-2014	NONE
WO 2017140764	A1	24-08-2017	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2017/068526

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08L77/02 C08L77/06 B29C67/00 B33Y80/00 B33Y70/00 B33Y10/00 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L B29C B33Y 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.
A	WO 2016/112283 A1 (SHAKESPEARE CO LLC [US]) 14. Juli 2016 (2016-07-14) Seite 25; Beispiel 8; Tabelle 1 -----	1-11
A	WO 2012/041793 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]; DULLAERT KONRAAD [BE]) 5. April 2012 (2012-04-05) Seite 6; Beispiel 1; Tabelle 1 Seite 4, Zeile 25 - Zeile 32 -----	1-11
X	US 2014/141166 A1 (RODGERS LUKE M B [US]) 22. Mai 2014 (2014-05-22)	1-11
Y	Seite 13; Beispiel 1; Tabelle 1 Seite 15; Anspruch 1 Seite 1, Absatz [0003] Seite 6, Absatz [0077] -----	4
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
4. Oktober 2017		11/10/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Wohnhaas, Christian

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	VERBELEN LEANDER ET AL: "Characterization of polyamide powders for determination of laser sintering processability", EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, Bd. 75, 21. Dezember 2015 (2015-12-21), Seiten 163-174, XP029398871, ISSN: 0014-3057, DOI: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2015.12.014	4
A	Zusammenfassung -----	1-3,5-11
E	WO 2017/140764 A1 (BASF SE [DE]) 24. August 2017 (2017-08-24) Seite 24; Beispiel V3; Tabelle 1 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/068526

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2016112283 A1	14-07-2016	KEINE	
WO 2012041793 A1	05-04-2012	EP 2621712 A1 WO 2012041793 A1	07-08-2013 05-04-2012
US 2014141166 A1	22-05-2014	KEINE	
WO 2017140764 A1	24-08-2017	KEINE	