

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 929 215**

51 Int. Cl.:

C08L 75/06 (2006.01)

B29C 64/153 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2018** **PCT/EP2018/060299**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.11.2018** **WO18197392**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2018** **E 18718467 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2022** **EP 3615613**

54 Título: **Proceso de fabricación aditiva con un material de construcción termoplástico mixto**

30 Prioridad:

24.04.2017 EP 17167681

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

25.11.2022

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)

Kaiser-Wilhelm-Allee 60

51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

ACHTEN, DIRK;
BÜSGEN, THOMAS;
METTMANN, BETTINA;
KESSLER, MICHAEL;
REICHERT, PETER y
WAGNER, ROLAND

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 929 215 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso de fabricación aditiva con un material de construcción termoplástico mixto

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un objeto que comprende el paso de fabricar el objeto mediante un proceso de fabricación aditiva a partir de un material de construcción, en el que el material de construcción comprende una mezcla de una pluralidad de materiales termoplásticos en forma de polvo que difieren entre sí por al menos una propiedad mecánica, y al menos un material termoplástico es un material de poliuretano termoplástico. El uso de múltiples materiales en un proceso de fabricación aditiva, también denominado impresión 3D multimaterial, es conocido en el estado de la técnica, entre otras cosas en relación con las estructuras de soporte que se retirarán posteriormente. Por ejemplo, el objeto a producir puede estar hecho de un material no soluble en agua y las estructuras de soporte pueden estar hechas de un material soluble en agua. El objeto real se obtiene entonces disolviendo las estructuras de soporte.

15 El documento EP 1 460 108 A1 divulga un polvo de sinterización para la sinterización selectiva por láser, comprendiendo dicho polvo al menos una poliamida y al menos una poli(N-metilmetacrilimida) (PMMI), polimetilmetacrilato (PMMA) y/o copolímero PMMI-PMMA.

20 Si se van a usar diferentes materiales termoplásticos en un proceso de impresión 3D multimaterial, los parámetros de procesamiento durante el proceso de impresión deben cubrir un intervalo que afecte a todos los materiales usados. Por ejemplo, la temperatura de procesamiento debe seleccionarse de tal manera que todo el material se funda. Sin embargo, en el caso de las poliamidas, los puntos de fusión del material están a veces muy alejados: PA 6.6 (260 °C), PA 6.10 (240 °C), PA 6 (220 °C), PA 6.12 (218 °C), PA 11 (198 °C) y PA 12 (178 °C). Por lo tanto, existen ciertos límites a la hora de afinar el material de construcción mezclando diferentes poliamidas.

25 Es un objetivo de la presente invención superar, al menos en parte, al menos una desventaja de la técnica anterior. Además, la presente invención se plantea el objetivo de presentar un proceso de fabricación aditiva en el que se puedan variar las propiedades mecánicas y/o químicas del objeto producido con él y, al mismo tiempo, se consiga la mayor unión posible de los materiales de las capas individuales de acumulación dentro del objeto. Además, uno de los objetivos de la invención era poder fabricar un objeto de la manera más rentable y/o individualizada y/o ahorrando recursos.

35 En un procedimiento de fabricación de un objeto que comprende la etapa de fabricación del objeto mediante un proceso de fabricación aditiva a partir de un material de construcción, el material de construcción comprende una mezcla de una pluralidad de materiales de poliuretano termoplástico en forma de polvo que se diferencian entre sí por su dureza Shore (DIN ISO 7619-1). El material de construcción puede comprender, por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 materiales de poliuretano termoplástico en forma de polvo que difieren en su dureza Shore. Ejemplos de proporciones adecuadas en peso, en cada caso basadas en el peso total del material de construcción y donde la suma de las proporciones en peso es ≤ 100 % en peso, son (TPU = poliuretano termoplástico):

1. TPU [% en peso]	2. TPU [% en peso]	3. TPU [% en peso]	4. TPU [% en peso]
$\geq 10 - \leq 90$	$\geq 10 - \leq 90$	-	-
$\geq 30 - \leq 70$	$\geq 30 - \leq 70$	-	-
$\geq 40 - \leq 60$	$\geq 40 - \leq 60$	-	-
$\geq 10 - \leq 80$	$\geq 10 - \leq 80$	$\geq 10 - \leq 80$	-
$\geq 10 - \leq 70$	$\geq 10 - \leq 70$	$\geq 20 - \leq 80$	-
$\geq 40 - \leq 59$	$\geq 40 - \leq 59$	$\geq 1 - \leq 20$	-
$\geq 10 - \leq 70$	$\geq 10 - \leq 70$	$\geq 10 - \leq 70$	$\geq 10 - \leq 70$
$\geq 20 - \leq 70$	$\geq 10 - \leq 60$	$\geq 10 - \leq 60$	$\geq 10 - \leq 60$
$\geq 30 - \leq 78$	$\geq 20 - \leq 68$	$\geq 1 - \leq 49$	$\geq 1 - \leq 49$

40 Además de los materiales termoplásticos, el material de construcción puede contener otros aditivos tales como cargas, estabilizadores y similares. Por ejemplo, el contenido total de aditivos en el material de construcción puede ser de $\geq 0,1$ % en peso a ≤ 50 % en peso, preferentemente de $\geq 0,5$ % en peso a ≤ 30 % en peso.

45 El material de construcción se puede proporcionar como una mezcla de los diversos materiales termoplásticos antes de comenzar la fabricación del objeto mediante el proceso de fabricación aditiva. Por ejemplo, las mezclas de polvo para los procesos de sinterización por láser pueden considerarse como mezclas. Alternativamente, es posible que el material de construcción se mezcle *in situ* a partir de los diferentes materiales termoplásticos durante la fabricación del objeto mediante el proceso de fabricación aditiva. Preferentemente, en esta forma de realización, la proporción de mezcla de los diferentes materiales termoplásticos es variable en el tiempo o en el espacio, con respecto a las capas

individuales o con respecto a los elementos de volumen individuales (voxels) de una capa. De este modo se pueden producir objetos con propiedades mecánicas que varían espacialmente.

Se prefiere que al menos el 90 % en peso de las partículas de los materiales en forma de polvo usados tengan un diámetro de partícula de $\leq 0,25$ mm, preferentemente de $\leq 0,2$ mm, particularmente preferentemente de $\leq 0,15$ mm.

Los poliisocianatos adecuados para la preparación de los poliuretanos termoplásticos que se pueden usar en el proceso según la invención pueden ser poliisocianatos simétricos, poliisocianatos no simétricos o mezclas de los mismos. Ejemplos de poliisocianatos simétricos son el 4,4'-MDI, el diisocianato de decano, el diisocianato de hexano (HDI), el diisocianato de petano (PDI) y el diisocianato de butano (BDI)

En los poliisocianatos no simétricos, el entorno estérico de un grupo NCO en la molécula es diferente del entorno estérico de otro grupo NCO. Un grupo de isocianato reacciona entonces más rápidamente con grupos reactivos hacia los isocianatos, por ejemplo grupos OH, mientras que el grupo de isocianato restante es menos reactivo. Una consecuencia de la estructura no simétrica del poliisocianato es que los poliuretanos construidos con estos poliisocianatos también tienen una estructura menos recta.

Entre los ejemplos de poliisocianatos no simétricos adecuados se encuentran el diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, el diisocianato de etileno, los isómeros no simétricos del diisocianato de dicitlohexilmetano (H12-MDI), los isómeros no simétricos del 1,4-diisocianatociclohexano, los isómeros no simétricos del 1,3-diisocianatociclohexano, isómeros no simétricos del 1,2-diisocianato-ciclohexano, isómeros no simétricos del 1,3-diisocianato-ciclopentano, isómeros no simétricos del 1,2-diisocianato-ciclobutano, 1-isocianometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 5-isocianato-1-(3-isocianatoprop-1-il)-1,3,3-trimetil-ciclohexano, 5-isocianato-1-(4-isocianatobut-1-il)-1,3,3-trimetil-ciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoprop-1-il)-ciclohexano, 1-isocianato-2-(2-isocianatoet-1-il)-ciclohexano, 2-heptyl-3,4-bis(9-isocianatononyl)-1-pentyl-ciclohexano, norbonanediiisocyanatometil, 2,diisocianato de 4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-tolulileno (TDI) y derivados de los diisocianatos mencionados, en particular los tipos dimerizados o trimerizados.

Se prefieren el 4,4'-MDI, el H12-MDI, el HDI, el PDI o una mezcla que contenga IPDI y/o H12-MDI y HDI y/o PDI como componente de poliisocianato.

El componente de polioliol puede comprender un polioliol seleccionado del grupo que consiste en: Polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de éster de poliéter, polioles de policarbonato o una combinación de al menos dos de ellos.

Cuando sea apropiado, los dioles del intervalo de peso molecular de ≥ 62 a ≤ 600 g/mol se pueden usar además como extensores de cadena en la reacción para formar los poliuretanos.

Los poliuretanos termoplásticos tienen la ventaja, en el caso del uso de un primer y un segundo material de poliuretano, de proporcionar materiales con una amplia gama de propiedades mecánicas y/o químicas dentro de una ventana comparativamente pequeña de condiciones de procesamiento, en particular la temperatura de procesamiento. De este modo, diferentes poliuretanos termoplásticos con una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 40A$ a $\leq 90D$ pueden procesarse juntos en un intervalo de temperatura de ≥ 180 °C a ≤ 260 °C, con lo que el material obtenido tras la fusión y el enfriamiento tiene preferentemente una dureza Shore que se sitúa entre la mayor y la menor dureza de los poliuretanos usados y/o tiene un alargamiento de rotura que se sitúa entre el mayor y el menor alargamiento de rotura de los poliuretanos usados. Esto permite un ajuste fino de las propiedades del poliuretano, que, por supuesto, también pueden variar espacialmente en el objeto que hay que fabricar. Debido a la compatibilidad química de los poliuretanos entre sí, en el proceso según la invención el material de construcción fundido y enfriado puede caracterizarse, al menos en la interfaz de las partículas, como una mezcla de polímeros, que se diferencia de las mezclas clásicas de polímeros en que se crean regiones límite entre las partículas, que difieren no solo físicamente como mezcla, sino también químicamente de los materiales del interior de las partículas usadas. En los poliuretanos, como representantes de los polímeros de adición, se pueden producir aperturas reversibles de los grupos uretano a las temperaturas de procesamiento usadas, y se pueden producir uretanizaciones. Por ejemplo, si se funden dos partículas adyacentes y una de ellas está compuesta por un primer poliuretano basado en un primer isocianato y un primer polioliol, y la otra partícula está compuesta por un segundo poliuretano basado en un segundo isocianato y un segundo polioliol, los poliuretanos basados en el primer isocianato y el segundo polioliol, así como los basados en el segundo isocianato y el primer polioliol, también pueden estar presentes mediante transuretanizaciones en la zona de contacto.

A diferencia de las mezclas convencionales de polímeros fundidos, la proporción de las fases poliméricas mezcladas física y químicamente puede controlarse con gran precisión a través de los tamaños de las partículas y de las temperaturas de sinterización, lo que da lugar a mezclas de polímeros con nuevas propiedades altamente controladas que no son accesibles a través de las mezclas fundidas clásicas.

Estas propiedades, que se obtienen preferentemente mediante la mezcla de componentes compatibles

interfacialmente reactivos (es decir, la reacción de trans-uretanización), pueden detectarse a partir de la mejora de la fuerza, la resistencia a la abrasión y, preferentemente, la relación lineal de los alargamientos a la rotura. Estos efectos se pueden ajustar mediante el acondicionamiento selectivo o la carga de temperatura relacionada con el proceso en el espacio de construcción del SLS cerca de la temperatura de fusión de las fases mixtas implicadas. Preferentemente, las fases mixtas experimentan tensiones de temperatura de $\geq 50^\circ \text{C}$, más preferentemente de $\geq 40^\circ \text{C}$ y más preferentemente de $> 30^\circ \text{C}$ por debajo de la temperatura de fusión durante al menos 1 minuto, preferentemente al menos 3 minutos, más preferentemente al menos 20 minutos y más preferentemente al menos 30 minutos.

En una forma de realización preferente, el material de construcción comprende un primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo y un segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo, donde el primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo tiene una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 40\text{A}$ a $\leq 90\text{D}$, el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo tiene una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 40\text{A}$ a $\leq 90\text{D}$ y la diferencia de dureza Shore entre el primer y el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo es de $\geq 2\text{A}$ a $\leq 40\text{A}$ y/o $\geq 2\text{D}$ a $\leq 60\text{D}$.

Un ejemplo de un material de construcción de este tipo adecuado según la invención comprende un primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo que tiene una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 70\text{A}$ a $\leq 80\text{A}$ y un segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo que tiene una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 85\text{A}$ a $\leq 95\text{A}$. La diferencia de dureza Shore entre el primer y el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo es de $\geq 5\text{A}$ a $\leq 25\text{A}$.

Otro ejemplo de un material de construcción de este tipo adecuado según la invención comprende un primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo que tiene una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 60\text{A}$ a $\leq 70\text{A}$ y un segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo que tiene una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 80\text{A}$ a $\leq 90\text{A}$. La diferencia de dureza Shore entre el primer y el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo es de $\geq 10\text{A}$ a $\leq 20\text{A}$.

En otra forma de realización preferente, el material de construcción comprende un primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo, un segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo y un tercer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo, en donde el primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo tiene una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 40\text{A}$ a $\leq 90\text{D}$, el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo tiene una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 40\text{A}$ a $\leq 90\text{D}$, el tercer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo tiene una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 40\text{A}$ a ≤ 90 , la diferencia de dureza Shore entre el primer y el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo es de $\geq 2\text{A}$ a $\leq 40\text{A}$ y/o $\geq 2\text{D}$ a $\leq 60\text{D}$, y la diferencia de dureza Shore entre el segundo y el tercer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo es de $\geq 2\text{A}$ a $\leq 40\text{A}$ y/o $\geq 2\text{D}$ a $\leq 60\text{D}$.

Un ejemplo de un material de construcción de este tipo adecuado según la invención comprende un primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo que tiene una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 60\text{A}$ a $\leq 70\text{A}$, un segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo con una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 75\text{A}$ a $\leq 85\text{A}$, y un tercer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo con una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 90\text{A}$ a $\leq 90\text{D}$. La diferencia de durezas Shore entre el primer y el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo es de $\geq 2\text{A}$ a $\leq 40\text{A}$ y la diferencia de durezas Shore entre el segundo y el tercer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo es de $\geq 2\text{A}$ a $\leq 60\text{D}$.

Otro ejemplo de un material de construcción de este tipo adecuado según la invención comprende un primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo que tiene una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 60\text{A}$ a $\leq 65\text{A}$, un segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo con una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 70\text{A}$ a $\leq 75\text{A}$, y un tercer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo con una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 80\text{A}$ a $\leq 90\text{A}$. La diferencia de durezas Shore entre el primer y el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo es de $\geq 5\text{A}$ a $\leq 15\text{A}$ y la diferencia de durezas Shore entre el segundo y el tercer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo es de $\geq 5\text{A}$ a $\leq 15\text{A}$.

En otra forma de realización preferente, el material de construcción comprende una pluralidad de materiales de poliuretano termoplástico en forma de polvo que difieren entre sí en su alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min). Por ejemplo, el material del cuerpo puede comprender 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 materiales de poliuretano termoplástico que difieren en su alargamiento a la rotura.

En otra forma de realización preferente, el material de construcción comprende un primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo y un segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo, donde el primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo tiene un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 200\%$ a $\leq 800\%$, teniendo el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 100\%$ a $\leq 400\%$, y siendo la diferencia de alargamientos a la rotura entre el primer y el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo de ≥ 50 puntos porcentuales a ≤ 700 puntos porcentuales.

Un ejemplo de un material de construcción de este tipo adecuado según la invención comprende un primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo que tiene un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 300\%$ a $\leq 500\%$ y un segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo que tiene un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 100\%$ a $\leq 400\%$. La diferencia de alargamientos a la rotura entre el primer y el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo es de ≥ 50 puntos porcentuales a ≤ 400 puntos porcentuales.

Otro ejemplo de un material de construcción de este tipo adecuado según la invención comprende un primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo que tiene un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 150\%$ a $\leq 250\%$ y un segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo que tiene un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 200\%$ a $\leq 450\%$. La diferencia de alargamientos a la rotura entre el primer y el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo es de ≥ 50 puntos porcentuales a ≤ 300 puntos porcentuales.

En otra forma de realización preferente, el material de construcción comprende un primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo, un segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo y un tercer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo, donde el primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo tiene un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 200\%$ a $\leq 600\%$, el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo tiene un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 200\%$ a $\leq 600\%$, el tercer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo tiene un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 200\%$ a $\leq 600\%$, la diferencia de alargamiento a la rotura entre el primer y el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo es de ≥ 50 puntos porcentuales a ≤ 100 puntos porcentuales, y la diferencia de alargamiento a la rotura entre el segundo y el tercer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo es de ≥ 50 puntos porcentuales a ≤ 100 puntos porcentuales.

Un ejemplo de un material de construcción de este tipo adecuado según la invención comprende un primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo que tiene un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 400\%$ a $\leq 500\%$, un segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo que tiene un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 300\%$ a $\leq 400\%$, y un tercer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo que tiene un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 200\%$ a $\leq 300\%$. La diferencia de alargamientos a la rotura entre el primer y el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo es ≥ 50 puntos porcentuales a ≤ 100 puntos porcentuales y la diferencia de alargamientos a la rotura entre el segundo y el tercer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo es ≥ 50 puntos porcentuales a ≤ 100 puntos porcentuales.

Otro ejemplo de un material de construcción de este tipo adecuado según la invención comprende un primer material de poliuretano termoplástico que tiene un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 430\%$ a $\leq 470\%$, un segundo material de poliuretano termoplástico que tiene un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 330\%$ a $\leq 370\%$, y un tercer material de poliuretano termoplástico que tiene un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 230\%$ a $\leq 270\%$. La diferencia de alargamientos a la rotura entre el primer y el segundo material de poliuretano termoplástico es de ≥ 70 puntos porcentuales a ≤ 85 puntos porcentuales y la diferencia de alargamientos a la rotura entre el segundo y el tercer material de poliuretano termoplástico es de ≥ 70 puntos porcentuales a ≤ 85 puntos porcentuales.

En otra forma de realización preferente, el material de construcción tiene un intervalo de fusión (DSC, calorimetría diferencial de barrido; 2. Calentamiento con una velocidad de calentamiento de 20 K/min.), que se encuentra en el intervalo de temperatura de $\geq 30\text{ °C}$ a $\leq 90\text{ °C}$. El intervalo de fusión está preferentemente en un intervalo de temperatura de $\geq 35\text{ °C}$ a $\leq 80\text{ °C}$ y más preferentemente de $\geq 45\text{ °C}$ a $\leq 70\text{ °C}$. Durante la medición DSC para determinar el intervalo de fusión, el material se somete al siguiente ciclo de temperatura: 1 minuto a -60 °C , luego calentar hasta 240 °C a 20 Kelvin/minuto, luego enfriar hasta -60 °C a 50 Kelvin/minuto, luego 1 minuto a -60 °C , luego calentar hasta 150 °C a 20 Kelvin/minuto.

Es posible que el intervalo de temperatura entre el inicio del proceso de fusión y el final del proceso de fusión, determinado según el protocolo DSC anterior, sea $\leq 80\text{ °C}$, preferentemente $\leq 60\text{ °C}$ y más preferentemente $\leq 50\text{ °C}$.

En otra forma de realización preferente, el material de construcción tiene un intervalo de fusión (DSC, calorimetría diferencial de barrido; 2. Calentamiento con una velocidad de calentamiento de 20 K/min.), que se encuentra en el intervalo de temperaturas de $\geq 100\text{ °C}$ a $\leq 240\text{ °C}$. El intervalo de fusión está preferentemente en un intervalo de temperatura de $\geq 110\text{ °C}$ a $\leq 230\text{ °C}$ y más preferentemente de $\geq 120\text{ °C}$ a $\leq 220\text{ °C}$. Durante la medición DSC para determinar el intervalo de fusión, el material se somete al siguiente ciclo de temperatura: 1 minuto a -60 °C , luego calentar hasta 260 °C a 20 Kelvin/minuto, luego enfriar hasta -60 °C a 50 Kelvin/minuto, luego 1 minuto a -60 °C , luego calentar hasta 260 °C a 20 Kelvin/minuto.

Es posible que el intervalo de temperatura entre el inicio del proceso de fusión y el final del proceso de fusión, determinado según el protocolo DSC anterior, sea $\leq 80\text{ °C}$, preferentemente $\leq 60\text{ °C}$ y más preferentemente $\leq 50\text{ °C}$.

En otra forma de realización preferente, la fabricación del objeto mediante el proceso de fabricación aditiva comprende las etapas de:

- Aplicación a una superficie objetivo de una capa de partículas que comprende el material de construcción ;
- Acción de energía sobre una parte seleccionada de la capa, correspondiente a una sección transversal del objeto, para que las partículas de la parte seleccionada se adhieran;
- Repetición de los pasos de aplicación y de acción de energía para una pluralidad de capas de tal manera que las partes unidas de las capas adyacentes se combinen para formar el objeto.

Según esta forma de realización, se trata de un procedimiento de sinterización o de fusión de polvo. Si el número de repeticiones es suficientemente bajo, también se puede hablar de un objeto bidimensional que se va a construir. Un objeto bidimensional de este tipo también se puede caracterizar como un revestimiento. Por ejemplo, se pueden realizar de ≥ 2 a ≤ 20 repeticiones para aplicar y dejar actuar la energía para acumularla. La fuente de energía para conectar las partículas puede ser la energía electromagnética, como la luz ultravioleta o infrarroja. También es concebible un haz de electrones. La unión de las partículas en la parte irradiada de la capa de partículas suele realizarse mediante la fusión (parcial) de un material (parcialmente) cristalino y la unión del material durante el enfriamiento. Sin embargo, también es posible que otros cambios de forma de las partículas, tal como una transición vítrea, es decir, el calentamiento del material a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea, hagan que las partículas de las partículas se unan.

En otra forma de realización preferente, al menos uno de los materiales termoplásticos del material de construcción es un elastómero de poliuretano termoplástico que se puede obtener a partir de la reacción de un componente de poliisocianato y de un componente de polioli, en el que el componente de polioli comprende un polioli de poliéster que tiene un punto de fluidez (ASTM D5985) de ≥ 25 °C. En particular, el componente de polioli puede comprender un polioli de poliéster que tenga un punto de fluidez (No Flow Point, ASTM D5985) de ≥ 25 °C a ≤ 90 °C, preferentemente ≥ 35 °C a ≤ 80 °C, más preferentemente ≥ 35 °C a ≤ 55 °C. Para determinar el punto de fluidez, se hace girar de manera lenta (0,1 rpm) un recipiente de medición con la muestra. Un cabezal de medición montado de forma flexible se sumerge en la muestra y se aleja de su posición por el aumento repentino de la viscosidad cuando se alcanza el punto de fluidez; el movimiento de inclinación resultante activa un sensor.

Ejemplos de polioles de poliéster que pueden tener tal punto de fluidez son productos de reacción del ácido ftálico, del anhídrido ftálico o de los ácidos dicarboxílicos simétricos α,ω -C4 a C10 con uno o más dioles C2 a C10. Preferentemente tienen un peso molecular medio en número Mn de ≥ 400 g/mol a ≤ 6000 g/mol. Los dioles adecuados son, en particular, el monoetilenglicol, el 1,4-butanediol, el 1,6-hexanediol y el neopentilglicol.

A continuación se indican los polioles de poliéster preferentes con sus componentes de ácido y diol: Ácido adípico + monoetilenglicol; ácido adípico + monoetilenglicol + 1,4-butanediol; ácido adípico + 1,4-butanediol; ácido adípico + 1,6-hexanediol + neopentilglicol; Ácido adípico + 1,6-hexanediol; ácido adípico + 1,4-butanediol + 1,6-hexanediol; ácido ftálico (anhídrido) + monoetilenglicol + trimetilolpropano; ácido ftálico (anhídrido) + monoetilenglicol. Los poliuretanos preferentes se obtienen a partir de una mezcla que contiene IPDI y HDI o 4,4'-MDI como componente de poliisocianato y un componente de polioli que contiene un polioli de poliéster preferido mencionado anteriormente. Es particularmente preferente la combinación de una mezcla que contenga IPDI y HDI como componentes de poliisocianato con un polioli de poliéster de ácido adípico + 1,4-butanediol + 1,6-hexanediol para construir los poliuretanos.

Los polioles de poliéster preferentes se obtienen además por polimerización de lactona de apertura en anillo, en particular preferentemente a base de epsilon-caprolactona.

Se prefiere además que estos polioles de poliéster tengan un índice OH (DIN 53240) de ≥ 25 a ≤ 170 mg KOH/g y/o una viscosidad (75 °C, DIN 51550) de ≥ 50 a ≤ 5000 mPas.

A modo de ejemplo, un poliuretano que se puede obtener a partir de la reacción de un componente de poliisocianato y un componente de polioli, en el que el componente de poliisocianato comprende un HDI y un IPDI y en el que el componente de polioli comprende un polioli de poliéster que se puede obtener a partir de la reacción de una mezcla de reacción que comprende ácido adípico y 1,6-hexanediol y 1,4-butanediol con una relación molar de estos dioles de $\geq 1:4$ a $\leq 4:1$ y que tiene un peso molecular medio en número Mn (GPC, frente a estándares de poliestireno) de ≥ 4000 g/mol a ≤ 6000 g/mol. Dicho poliuretano puede tener una cantidad de viscosidad compleja $|\eta^*|$ (determinado por medición de viscosimetría en la masa fundida con un viscosímetro oscilante de placa/placa según la norma ISO 6721-10 a 100 °C y una velocidad de cizallamiento de 1/s) de ≥ 4000 Pas a ≤ 160000 Pas.

Es posible además que el elastómero termoplástico, después de calentar a 100 °C y enfriar a 20 °C a una velocidad de enfriamiento de 4 °C/min en un intervalo de temperatura de 25 °C a 40 °C durante ≥ 1 minuto (preferentemente ≥ 1 minuto a ≤ 30 minutos, más preferentemente ≥ 10 minutos a ≤ 15 minutos), tiene un módulo de almacenamiento G' (determinado a la temperatura predominante con un viscosímetro oscilante de placa/placa según la norma ISO 6721-10 a una velocidad de cizallamiento de 1/s) de ≥ 100 kPa a ≤ 1 MPa y, tras enfriarse a 20 °C y almacenarse durante

20 minutos, un módulo de almacenamiento G' (determinado a 20 °C con un viscosímetro oscilante de placa/placa según la norma ISO 6721-10 a una velocidad de cizallamiento de 1/s) de ≥ 10 MPa.

En otra forma de realización preferente, al menos uno de los materiales termoplásticos del material de construcción es un elastómero de poliuretano termoplástico que se puede obtener a partir de la reacción de los componentes:

(aa) al menos un diisocianato orgánico

bb) al menos un compuesto que contenga grupos reactivos hacia los grupos isocianato y que tenga un peso molecular medio en número (M_n) de ≥ 500 g/mol a ≤ 6000 g/mol y una funcionalidad media en número de la totalidad de los componentes de b) de $\geq 1,8$ a $\leq 2,5$

cc) al menos un extensor de cadena que tenga un peso molecular (M_n) de 60 - 450 g/mol y un número medio de funcionalidad del total de extensores de cadena bajo c) de 1,8 a 2,5.

Los diisocianatos aa) preferentes son 4,4'-MDI y 1,6-HDI y/o PDI. Los componentes b) reactivos al NCO son polioles de poliéster de ácidos dicarboxílicos de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 6 átomos de carbono, y alcoholes polihídricos. Los poliésteres preferentes bb) son los poliadipatos de etanodiol, los poliadipatos de 1,4-butanodiol, los poliadipatos de etanodiol-1,4-butanodiol, los poliadipatos de 1,6-hexanodiol-neopentilglicol, los poliadipatos de 1,6-hexanodiol-1,4-butanodiol y las policaprolactonas.

Los extensores de cadena cc) preferentes son los dioles alifáticos que tienen de 2 a 14 átomos de carbono, como el etanodiol, el 1,2-propanediol, el 1,3-propanediol, el 1,4-butanediol, el 2,3-butanediol, el 1,5-pentanediol, el 1,6-hexanediol, el dietilenglicol y el dipropilenglicol.

Ejemplos

La presente invención se explica con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos. Significa:

TPU 1: poliuretano termoplástico a base de ésteres en forma de polvo con una temperatura de transición vítrea (ISO 6721-1) de -14 °C a -13 °C, una dureza Shore A (ISO 868) de la muestra sinterizada de 87 a 89, una temperatura de ablandamiento Vicat (VST A, ISO 306) de 89 °C a 91 °C y una temperatura de fusión (ISO 11357) de 159 °C a 161 °C.

TPU 2: poliuretano termoplástico a base de ésteres en forma de polvo con una temperatura de transición vítrea (ISO 6721-1) de 3 °C a 5 °C, una dureza Shore A (ISO 868) de la muestra sinterizada de 96 a 98 y una temperatura de fusión (ISO 11357) de 179 °C a 181 °C.

Ejemplo 1

Se prepararon mezclas de TPU 1 y TPU 2 en las proporciones de peso indicadas en la tabla siguiente:

Nº	TPU 1 [% en peso]	TPU 2 [% en peso]
1-1 (comparación)	100	0
1-2	70	30
1-3	50	50
1-4	30	70
1-5 (comparación)	0	100

Se fabricaron barras de prueba de tracción S2 a partir de las mezclas de polvo y TPU 1 y TPU 2 sin mezclar en un proceso de impresión 3D mediante sinterización láser (velocidad de barrido de 300 pulgadas/s). Se ensayaron cinco barras de prueba de tracción de cada uno de los polvos/mezclas de polvos en una prueba de tracción según la norma DIN 53504. Los valores medios de los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

Nº	Alargamiento a la rotura ϵ_B [%]	Densidad [g/cm ³]
1-1 (comparación)	352	
1-2	280	0,96
1-3	238	0,93
1-4	197	0,80
1-5 (comparación)	135	

Se puede observar una buena aproximación de una relación lineal entre el alargamiento a la rotura y las proporciones de mezcla de los polvos de TPU.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de fabricación de un objeto que comprende la etapa de fabricar el objeto mediante un procedimiento de fabricación aditiva a partir de un material de construcción, **caracterizado porque** el material de construcción comprende una mezcla de una pluralidad de materiales de poliuretano termoplástico en forma de polvo que difieren entre sí en su dureza Shore (DIN ISO 7619-1).
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el material de construcción comprende un primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo y un segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo, en donde el primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo tiene una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 40A$ a $\leq 90D$, el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo tiene una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 40A$ a $\leq 90D$, y la diferencia de durezas Shore entre el primer y el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo es de $\geq 2A$ a $\leq 40A$ y/o $\geq 2D$ a $\leq 60D$.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el material de construcción comprende un primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo, un segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo y un tercer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo, en donde el primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo tiene una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 40A$ a $\leq 90D$, el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo tiene una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 40A$ a $\leq 90D$, el tercer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo tiene una dureza Shore (DIN ISO 7619-1) de $\geq 40A$ a $\leq 90D$, la diferencia de dureza Shore entre los materiales de poliuretano termoplástico en forma de polvo primero y segundo es de $\geq 2A$ a $\leq 40A$ y/o $\geq 2D$ a $\leq 60D$, y la diferencia de dureza Shore entre los materiales de poliuretano termoplástico en forma de polvo segundo y tercero es de $\geq 5A$ a $\leq 30A$ y/o $\geq 5D$ a $\leq 30D$.
- 20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el material de construcción comprende una pluralidad de materiales de poliuretano termoplástico en forma de polvo que difieren entre sí en su alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min).
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el material de construcción comprende un primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo y un segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo, teniendo el primer material de poliuretano termoplástico en forma de polvo un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 200\%$ a $\leq 800\%$, teniendo el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 100\%$ a $\leq 400\%$, y siendo la diferencia de los alargamientos a la rotura entre el primer y el segundo material de poliuretano termoplástico en forma de polvo de ≥ 50 puntos porcentuales a ≤ 700 puntos porcentuales.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el material de construcción comprende un primer material de poliuretano termoplástico, un segundo material de poliuretano termoplástico y un tercer material de poliuretano termoplástico, en el que el primer material de poliuretano termoplástico tiene un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 200\%$ a $\leq 600\%$, el segundo material de poliuretano termoplástico tiene un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 200\%$ a $\leq 600\%$, el tercer material de poliuretano termoplástico tiene un alargamiento a la rotura (DIN 53504, 200 mm/min) de $\geq 200\%$ a $\leq 600\%$, la diferencia de los alargamientos a la rotura entre el primer y el segundo material de poliuretano termoplástico es de ≥ 50 puntos porcentuales a ≤ 100 puntos porcentuales, y la diferencia de alargamientos a la rotura entre el segundo y el tercer material de poliuretano termoplástico es de ≥ 50 puntos porcentuales a ≤ 100 puntos porcentuales.
- 35 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el material de construcción presenta, con respecto a sus porciones fundibles, un intervalo de fusión (DSC, calorimetría diferencial de barrido; calentamiento con una velocidad de calentamiento de 20 K/min.), que se encuentra en el intervalo de temperatura de $\geq 30^\circ\text{C}$ a $\leq 90^\circ\text{C}$.
- 40 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el material de construcción presenta, con respecto a sus porciones fundibles, un intervalo de fusión (DSC, calorimetría diferencial de barrido; calentamiento con una velocidad de calentamiento de 20 K/min.), que se encuentra en el intervalo de temperaturas de $\geq 100^\circ\text{C}$ a $\leq 240^\circ\text{C}$.
- 45 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la fabricación del objeto mediante el procedimiento de fabricación aditiva comprende las etapas de:
 - Aplicar a una superficie objetivo una capa de partículas que comprende el material de construcción;
 - Dejar actuar energía sobre una parte seleccionada de la capa, correspondiente a una sección transversal del objeto, de tal manera que las partículas se unan a la parte seleccionada;
 - Repetir los pasos de aplicar y dejar actuar energía para una pluralidad de capas de tal manera que las partes unidas de las capas adyacentes se combinen para formar el objeto.

10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** al menos uno de los materiales termoplásticos del material de construcción es un elastómero de poliuretano termoplástico obtenible a partir de la reacción de un componente de poliisocianato y un componente de polioliol, comprendiendo el componente de polioliol un poliéster que tiene un punto de solidificación (ASTM D5985) de ≥ 25 °C.

5 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** al menos uno de los materiales termoplásticos del material de construcción es un elastómero de poliuretano termoplástico obtenible por reacción de los componentes:

(a) al menos un diisocianato orgánico

10 b) al menos un compuesto que presente grupos reactivos hacia los grupos isocianato, que tenga un peso molecular medio en número (M_n) de ≥ 500 g/mol a ≤ 6000 g/mol y una funcionalidad media en número de la totalidad de los componentes de b) de $\geq 1,8$ a $\leq 2,5$

c) al menos un agente extensor de cadena con un peso molecular (M_n) de 60 - 450 g/mol y un número medio de funcionalidad del total de agentes extensores de cadena en c) de 1,8 a 2,5.

15