

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 013 157**

51 Int. Cl.:

**C08L 75/06** (2006.01)  
**C08L 75/08** (2006.01)  
**B29C 67/00** (2007.01)  
**B29C 64/112** (2007.01)  
**B29C 64/106** (2007.01)  
**B29C 64/118** (2007.01)  
**B33Y 70/10** (2010.01)  
**B29K 75/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2015** **E 19150835 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2025** **EP 3540012**

54 Título: **Métodos de uso de poliuretanos termoplásticos en modelado por depósito fundido y sistemas y artículos de los mismos**

30 Prioridad:

**17.01.2014 US 201461928429 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.04.2025**

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.**  
**(100.00%)**  
**9911 Brecksville Road**  
**Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**COX, JOHN M.;**  
**VONTORCIK, JR., JOSEPH J. y**  
**AULT, EDWARD W.**

74 Agente/Representante:

**SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio**

ES 3 013 157 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

Métodos de uso de poliuretanos termoplásticos en modelado por depósito fundido y sistemas y artículos de los mismos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a sistemas y métodos para la fabricación de sólidos de formas libres, especialmente modelado por depósito fundido, así como a diversos artículos fabricados usando los mismos, donde los sistemas y métodos utilizan determinados poliuretanos termoplásticos que son particularmente adecuados para dicho procesamiento. Los poliuretanos termoplásticos útiles se derivan de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de poliol y (c) un componente extensor de cadena opcional donde el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura de cristalización superior a 80 °C y retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C, donde el módulo se mide según ASTM D5279, y donde el componente de poliol comprende un poliéter poliol o una combinación de un poliéter poliol y un poliéster poliol.

Antecedentes

La presente invención se refiere a la fabricación de sólidos de formas libres y, más particularmente, al modelado por depósito fundido, utilizando determinados poliuretanos termoplásticos.

La fabricación de sólidos de formas libres (SFF) es una tecnología que permite la fabricación de estructuras de formas arbitrarias directamente a partir de datos informáticos mediante etapas de formación aditivas. La operación básica de cualquier sistema SFF consiste en cortar un modelo de ordenador tridimensional en secciones transversales delgadas, traducir el resultado en datos de posición bidimensionales y alimentar los datos al equipo de control que fabrica una estructura tridimensional en forma de capas.

La fabricación de sólidos de formas libres implica muchos enfoques diferentes para el método de fabricación, que incluye la impresión tridimensional, la fusión por haz de electrones, la estereolitografía, la sinterización selectiva por láser, la fabricación de objetos laminados, el modelado por depósito fundido y otros.

En los procesos de impresión tridimensional, por ejemplo, se dispensa un material de construcción desde un cabezal dispensador que tiene un conjunto de boquillas para depositar capas sobre una estructura de soporte. En dependencia del material de construcción, las capas pueden curarse o solidificarse mediante el uso de un dispositivo adecuado. El material de construcción puede incluir material de modelado, que forma el objeto, y material de soporte, que sostiene el objeto mientras se construye.

La fabricación de sólidos de formas libres se usa típicamente en campos relacionados con el diseño donde se usa para la visualización, la demostración y la creación de prototipos mecánicos. Por tanto, la SFF facilita la fabricación rápida de prototipos funcionales con una inversión mínima en herramientas y mano de obra. Tal creación rápida de prototipos acorta el ciclo de desarrollo del producto y mejora el proceso de diseño al proporcionar comentarios rápidos y efectivos al diseñador. La SFF también se puede utilizar para la fabricación rápida de piezas no funcionales, por ejemplo, con el fin de evaluar diversos aspectos de un diseño, tales como la estética, el ajuste, el montaje y similares. Además, se ha demostrado que las técnicas SFF son útiles en los campos de la medicina, donde los resultados esperados se modelan antes de realizar los procedimientos. Se reconoce que muchas otras áreas pueden beneficiarse de la tecnología de creación rápida de prototipos, incluidos, entre otros, los campos de la arquitectura, la odontología y la cirugía plástica, donde la visualización de un diseño y/o función en particular es útil.

Existe un interés creciente en esta forma de fabricación. Se han considerado muchos materiales para su uso en tales sistemas y métodos mediante el uso de los mismos, sin embargo, los poliuretanos termoplásticos han demostrado ser difíciles de utilizar en estos sistemas y métodos. Esto se debe, al menos en parte, al hecho de que la flexibilidad de los materiales de TPU puede hacer que sea difícil forzar el material a través de la cámara de fusión de los equipos de procesamiento de FDM. La baja tasa de cristalización del TPU también puede dificultar el mantenimiento de las tolerancias al depositar la corriente de fusión sobre las piezas que se están construyendo. Además, el amplio rango de fusión de los materiales de TPU puede dificultar en cierta medida el control de la viscosidad.

Dada la atractiva combinación de propiedades que pueden ofrecer los poliuretanos termoplásticos y la amplia variedad de artículos fabricados utilizando medios de fabricación más convencionales, existe una necesidad creciente de identificar y/o desarrollar poliuretanos termoplásticos adecuados para la fabricación de sólidos de formas libres y, en particular, para el modelado por depósito fundido.

El documento WO 2004/045834 A1 describe un método para fabricar una tela a partir de un material que comprende las siguientes etapas: - introducir material desde al menos una boquilla a una correa móvil, donde dicha boquilla se puede mover para un movimiento de traslación y la separación entre dicha boquilla y la correa es ajustable, y donde el flujo a través de dicha boquilla y el movimiento de traslación de dicha boquilla se controlan de manera que dicha boquilla dispensa el material de manera controlada para formar la tela capa por capa.

Resumen

La invención se expone en las reivindicaciones adjuntas.

La tecnología descrita proporciona un sistema para la fabricación de sólidos de formas libres de un objeto tridimensional, que comprende: un aparato de fabricación de sólidos de formas libres que deposita pequeñas perlas de materiales de construcción de manera controlada; donde dichos materiales de construcción comprenden un poliuretano termoplástico derivado de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de polioli y (c) un componente extensor de cadena opcional; donde el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura de cristalización superior a 80 °C; donde el poliuretano termoplástico resultante retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C, donde el módulo se mide según ASTM D5279; y donde el componente de polioli comprende un poliéter polioli o una combinación de un poliéter polioli y un poliéster polioli.

La tecnología descrita también proporciona un método para fabricar un objeto tridimensional, que comprende la etapa de: (I) hacer funcionar un sistema para la fabricación de sólidos de formas libres de un objeto; donde dicho sistema comprende un aparato de fabricación de sólidos de formas libres que deposita pequeñas perlas de materiales de construcción de manera controlada; para formar el objeto tridimensional; donde dichos materiales de construcción comprenden un poliuretano termoplástico derivado de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de polioli y (c) un componente extensor de cadena opcional; donde el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura de cristalización superior a 80 °C; donde el poliuretano termoplástico resultante retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C, donde el módulo se mide según ASTM D5279; y donde el componente de polioli comprende un poliéter polioli o una combinación de un poliéter polioli y un poliéster polioli. Cualquiera de los poliuretanos termoplásticos descritos en la presente descripción puede usarse en los métodos descritos.

La tecnología descrita también proporciona un artículo de fabricación, fabricado mediante un sistema para la fabricación de sólidos de formas libres de un objeto, que comprende: un aparato de fabricación de sólidos de formas libres que deposita pequeñas perlas de materiales de construcción de manera controlada; donde dichos materiales de construcción comprenden un poliuretano termoplástico derivado de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de polioli y (c) un componente extensor de cadena opcional; donde el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura de cristalización superior a 80 °C; donde el poliuretano termoplástico resultante retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C, donde el módulo se mide según ASTM D5279; y donde el componente de polioli comprende un poliéter polioli o una combinación de un poliéter polioli y un poliéster polioli. Se puede usar cualquiera de los poliuretanos termoplásticos descritos en la presente descripción para preparar los artículos descritos.

En algunas realizaciones de los sistemas o métodos o artículos descritos en la presente descripción, el poliuretano termoplástico tiene una temperatura de cristalización superior a 100, 105, 110 o incluso superior a 115 °C, o incluso de aproximadamente 117 °C. En algunas realizaciones, la temperatura de cristalización no es superior a 200, 150 o incluso 120 °C.

En algunas realizaciones de los sistemas o métodos o artículos descritos en la presente descripción, el poliuretano termoplástico retiene más del 50 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 50 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C; retiene más del 42 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 50 °C; retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 150 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 120 °C; o cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones de los sistemas o métodos o artículos descritos en la presente descripción, el poliuretano termoplástico retiene más del 60 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 50 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C; retiene más del 30 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C; o cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones de los sistemas o métodos o artículos descritos en la presente descripción, el poliuretano termoplástico retiene más del 45 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 50 °C; retiene más del 70 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 120 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C; retiene más del 5 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 105 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C; o cualquier combinación de los mismos.

La tecnología descrita también proporciona los sistemas o métodos o artículos descritos en la presente descripción, donde el aparato de fabricación de sólidos de formas libres comprende (a) una pluralidad de cabezales dispensadores; (b) un aparato de suministro de material de construcción configurado para suministrar una pluralidad de materiales de

construcción a dicho aparato de fabricación; y (c) una unidad de control configurada para controlar dicho aparato de fabricación y dicho aparato de suministro de material de construcción, basándose en un modo de funcionamiento seleccionado de una pluralidad de modos de funcionamiento predeterminados.

El aparato de fabricación de sólidos de formas libres puede comprender y/o describirse como impresión tridimensional, fusión por haz de electrones, estereolitografía, sinterización láser selectiva, fabricación de objetos laminados, modelado por depósito fundido o alguna combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el aparato de fabricación de sólidos de formas libres puede comprender y/o describirse como impresión tridimensional, fusión por haz de electrones, estereolitografía, fabricación de objetos laminados, modelado por depósito fundido o alguna combinación de los mismos. En algunas de estas realizaciones, el aparato de fabricación de sólidos de formas libres puede excluir la sinterización selectiva por láser.

El aparato de fabricación de sólidos de formas libres puede comprender un aparato de modelado por depósito fundido (FDM), que también puede denominarse aparato de fabricación de filamentos fundidos (FFF).

La tecnología descrita proporciona el sistema o método o artículo descrito donde el poliuretano termoplástico se caracteriza por que la relación molar del extensor de cadena con respecto al polioli usado para preparar el poliuretano termoplástico (y/o presente en el poliuretano termoplástico) es superior a 1,5. En otras realizaciones, la relación es superior a 2,0, o incluso superior a 3,5, 3,6, 3,7 o incluso superior a 3,8.

La tecnología descrita proporciona el sistema o método o artículo descrito donde el poliuretano termoplástico se caracteriza por que el polioli tiene un peso molecular promedio en número de al menos 900. En algunas realizaciones, el polioli puede tener un peso molecular de al menos 900, al menos 1.000, al menos 1.500, al menos 1.750 o incluso aproximadamente 2.000. En algunas realizaciones, el polioli puede tener un peso molecular de no más de 5.000, 4.000, 3.000 o incluso 2.500 o 2.000.

La tecnología descrita proporciona el sistema o método o artículo descrito donde el poliuretano termoplástico se caracteriza por que el componente de poliisocianato comprende un diisocianato aromático, por ejemplo, 4,4'-metileno-bis(fenilisocianato).

La tecnología descrita proporciona el sistema o método o artículo descrito donde el poliuretano termoplástico se caracteriza por que el componente de polioli comprende un poliéter polioli o una combinación de un poliéter polioli y un poliéster polioli. Los ejemplos útiles incluyen el poli(tetrametilenérglico) o una combinación de poli(tetrametilenérglico) y adipato de polibutileno.

La tecnología descrita proporciona el sistema o método o artículo descrito donde el poliuretano termoplástico se caracteriza por que el componente extensor de cadena comprende un alquilendioli lineal, por ejemplo, 1,4-butanodioli.

La tecnología descrita proporciona el sistema o método o artículo descrito donde el poliuretano termoplástico se caracteriza por que el poliuretano termoplástico comprende además uno o más colorantes, antioxidantes (que incluyen compuestos fenólicos, fosfitos, tioésteres y/o aminas), antiozonizantes, estabilizadores, cargas inertes, lubricantes, inhibidores, estabilizadores de hidrólisis, estabilizadores de luz, estabilizadores de luz de aminas impedidas, absorbente de UV de benzotriazol, estabilizadores de calor, estabilizadores para prevenir la decoloración, colorantes, pigmentos, cargas inorgánicas y orgánicas, agentes de refuerzo o cualquier combinación de los mismos.

La tecnología descrita proporciona el artículo descrito donde dicho artículo comprende utensilios de cocina y almacenamiento, muebles, componentes automotrices, juguetes, ropa deportiva, dispositivos médicos, artículos médicos personalizados, implantes médicos replicados, artículos dentales, contenedores de esterilización, cortinas, batas, filtros, productos de higiene, pañales, películas, láminas, tubos, tuberías, camisas de alambre, camisas de cables, películas agrícolas, geomembranas, equipos deportivos, películas fundidas, películas sopladas, perfiles, componentes de botes y embarcaciones, cajas, contenedores, empaques, material de laboratorio, alfombras de piso de oficina, portamuestras de instrumentación, contenedores de almacenamiento de líquidos, material de empaque, tubos y válvulas médicas, una lámina, una cinta, una alfombra, un adhesivo, una funda de alambre, un cable, una prenda protectora, una pieza de automóvil, un recubrimiento, un laminado de espuma, un artículo sobremoldeado, un revestimiento de automóvil, un toldo, una lona, un artículo de cuero, un artículo de construcción para techos, un volante, un recubrimiento en polvo, una moldura en polvo, un bien duradero, una empuñadura, un mango, una manguera, un recubrimiento de manguera, una tubería, un recubrimiento de tubería, una rueda giratoria, una rueda de patín, un componente informático, una correa, un aplique, un componente de calzado, una cinta transportadora o de distribución, una guante, una fibra, una tela o una prenda.

#### Descripción detallada

Diversas características y realizaciones preferidas se describirán a continuación a modo de ilustración no limitativa.

La tecnología descrita proporciona sistemas para la fabricación de sólidos de formas libres de objetos y/o artículos tridimensionales. También se proporcionan métodos de uso de tales sistemas y artículos elaborados mediante el uso

de tales sistemas y/o métodos. La tecnología descrita proporciona estos sistemas, métodos y artículos en los que se usan determinados poliuretanos termoplásticos, más específicamente poliuretanos termoplásticos derivados de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de polioli y (c) un componente extensor de cadena opcional; donde el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura de cristalización superior a 80 °C; donde el poliuretano termoplástico resultante retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C, donde el módulo se mide según ASTM D5279; y donde el componente de polioli comprende un poliéter polioli o una combinación de un poliéter polioli y un poliéster polioli. Se ha descubierto que los poliuretanos termoplásticos descritos son particularmente adecuados para su uso en sistemas y métodos de fabricación de sólidos de formas libres, particularmente en el modelado por depósito fundido. Los poliuretanos termoplásticos descritos superan las barreras observadas anteriormente cuando dichos materiales se han usado en la fabricación de sólidos de formas libres, particularmente en el modelado por depósito fundido, y permiten el uso de estos materiales versátiles en estos procesos y sistemas de fabricación de creciente importancia.

Los poliuretanos termoplásticos.

Los poliuretanos termoplásticos útiles en la tecnología descrita se derivan de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de polioli y (c) un componente extensor de cadena opcional; donde el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura de cristalización superior a 80 °C; donde el poliuretano termoplástico resultante retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C, donde el módulo se mide según ASTM D5279; y donde el componente de polioli comprende un poliéter polioli o una combinación de un poliéter polioli y un poliéster polioli.

Las composiciones de TPU descritas en la presente descripción se preparan mediante el uso de (a) un componente de poliisocianato. El poliisocianato y/o componente de poliisocianato incluye uno o más poliisocianatos. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato incluye uno o más diisocianatos.

En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato y/o poliisocianato incluye un diisocianato de alfa, omega-alquileno que tiene de 5 a 20 átomos de carbono.

Los poliisocianatos adecuados incluyen diisocianatos aromáticos, diisocianatos alifáticos, o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato incluye uno o más diisocianatos aromáticos. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato está esencialmente exento de, o incluso completamente exento de, diisocianatos alifáticos. En otras realizaciones, el componente de poliisocianato incluye uno o más diisocianatos alifáticos. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato carece esencialmente, o incluso carece completamente de diisocianatos aromáticos.

Los ejemplos de poliisocianatos útiles incluyen diisocianatos aromáticos tales como 4,4'-metilenbis(fenilisocianato) (MDI), diisocianato de m-xileno (XDI), diisocianato de fenileno-1,4, diisocianato de naftaleno-1,5 y diisocianato de tolueno (TDI); así como diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), diisocianato de decano-1,10, diisocianato de lisina (LDI), diisocianato de 1,4-butano (BDI), diisocianato de isoforona (PDI), diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno (TODI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI) y 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano (H12MDI). Pueden usarse mezclas de dos o más poliisocianatos. En algunas realizaciones, el poliisocianato es MDI y/o H12MDI. En algunas realizaciones, el poliisocianato incluye MDI. En algunas realizaciones, el poliisocianato incluye H12MDI.

En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico se prepara con un componente de poliisocianato que incluye H12MDI. En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico se prepara con un componente de poliisocianato que consiste esencialmente en H12MDI. En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico se prepara con un componente de poliisocianato que consiste en H12MDI.

En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico se prepara con un componente de poliisocianato que incluye (o consiste esencialmente en, o incluso consiste en) H12MDI y al menos uno de MDI, HDI, TDI, IPDI, LDI, BDI, PDI, CHDI, TODI, y NDI.

En algunas realizaciones, el poliisocianato utilizado para preparar el TPU y/o las composiciones de TPU que se describen en la presente descripción tiene al menos 50 % en base de peso de un diisocianato cicloalifático. En algunas realizaciones, el poliisocianato incluye un diisocianato alfa, omega-alquileno que tiene de 5 a 20 átomos de carbono.

En algunas realizaciones, el poliisocianato utilizado para preparar el TPU y/o las composiciones de TPU que se describen en la presente descripción incluye hexametileno-1,6-diisocianato, diisocianato de 1,12-dodecano, diisocianato de 2,2,4-trimetil-hexametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetil-hexametileno, diisocianato de 2-metil-1,5-pentametileno, o las combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato comprende un diisocianato aromático. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato comprende 4,4'-metilenbis(fenil isocianato).

Las composiciones de TPU descritas en la presente descripción se elaboran usando (b) un componente de poliol como se define en las reivindicaciones adjuntas. Los polioles incluyen poliéter polioles, poliéster polioles, policarbonato polioles, polisiloxano polioles y las combinaciones de los mismos.

- 5 Los polioles adecuados, los cuales también pueden describirse como intermediarios terminados en hidroxilo, cuando están presentes, pueden incluir uno o más poliésteres terminados en hidroxilo, uno o más poliéteres terminados en hidroxilo, uno o más policarbonatos terminados en hidroxilo, uno o más polisiloxanos terminados en hidroxilo, o mezclas de los mismos.
- 10 Los intermediarios de poliéster terminados en hidroxilo adecuados incluyen poliésteres lineales que tienen un peso molecular promedio en número (Mn) de entre aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, de aproximadamente 700 a aproximadamente 5.000, o de aproximadamente 700 a aproximadamente 4.000, y generalmente tienen un índice de acidez de menos de 1,3 o menos de 0,5. El peso molecular se determina mediante ensayo de los grupos funcionales
- 15 terminales y está relacionado con el peso molecular promedio en número. Los intermediarios de poliéster se pueden producir mediante (1) una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos o anhídridos dicarboxílicos o (2) mediante una reacción de transesterificación, es decir, la reacción de uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Se prefieren las proporciones molares generalmente en exceso de más de un mol de glicol a ácido para obtener cadenas lineales que tengan una preponderancia de grupos hidroxilo terminales. Los intermediarios de poliéster adecuados incluyen también diversas lactonas, tales como policaprolactona que se prepara típicamente a partir de  $\epsilon$ -caprolactona y un iniciador bifuncional, tal como dietilenglicol. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, o combinaciones de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados, que pueden usarse solos o en mezclas tienen generalmente un total de 4 a 15 átomos de carbono e incluyen: succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebáico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, ciclohexanodicarboxílico, y similares. También pueden usarse anhídridos de los ácidos dicarboxílicos
- 25 anteriores, tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, o similares. El ácido adípico es un ácido preferido. Los glicoles, que se hacen reaccionar para formar un intermedio de poliéster deseable pueden ser alifáticos, aromáticos, o combinaciones de los mismos, que incluye cualquiera de los glicoles que se describen anteriormente en la sección de extensor de cadena, y tienen un total de 2 a 20 o de 2 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, decametilenglicol, dodecametilenglicol, y mezclas de los mismos.
- 30

El componente de poliol también puede incluir uno o más poliéster polioles de policaprolactona. Los poliéster polioles de policaprolactona útiles en la tecnología que se describen en la presente descripción incluyen poliéster dioles que se derivan de monómeros de caprolactona. Los poliéster polioles de policaprolactona terminan en grupos hidroxilo primarios. Los poliéster polioles de policaprolactona adecuados se pueden hacer de  $\epsilon$ -caprolactona y un iniciador bifuncional, tal como dietilenglicol, 1,4-butanodiol, o cualquiera de los otros glicoles y/o dioles enumerados en la presente descripción. En algunas realizaciones, los poliéster polioles de policaprolactona son poliéster dioles lineales que se derivan de monómeros de caprolactona.

35

Los ejemplos útiles incluyen CAPA™ 2202A, un poliéster diol lineal de peso molecular promedio en número (Mn) de 2000, y CAPA™ 2302A, un poliéster diol lineal de Mn 3000, ambos comercializados por Perstorp Polyols Inc. Estos materiales también pueden describirse como polímeros de 2-oxepanona y 1,4-butanodiol.

40

Los poliéster polioles de policaprolactona se pueden hacer de 2-oxepanona y un diol, donde el diol puede ser 1,4-butanodiol, dietilenglicol, monoetilenglicol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el diol que se usa para preparar el poliéster poliol de policaprolactona es lineal. En algunas realizaciones, el poliéster poliol policaprolactona se prepara a partir de 1,4-butanodiol. En algunas realizaciones, el poliéster poliol policaprolactona tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 10.000, o de 500 a 5.000, o de 1.000 o incluso 2.000 a 4.000 o incluso 3.000.

45

50

Los intermediarios de poliéter terminados en hidroxilo adecuados incluyen polioles poliéter que se derivan de un diol o poliol que tiene un total de 2 a 15 átomos de carbono, en algunas realizaciones un alquidol o glicol, el cual se hace reaccionar con un éter que comprende un óxido de alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, típicamente óxido de etileno u óxido de propileno o mezclas de los mismos. Por ejemplo, el poliéter con funcionalidad hidroxilo puede producirse al hacer reaccionar primero propilenglicol con óxido de propileno seguido de la reacción posterior con óxido de etileno. Los grupos hidroxilo primarios que resultan del óxido de etileno son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios y, por lo tanto, se prefieren. Los polioles de poliéter comerciales útiles incluyen poli(etilenglicol) que comprende óxido de etileno que se hace reaccionar con etilenglicol, poli(propilenglicol) que comprende óxido de propileno que se hace reaccionar con propilenglicol, poli(tetrametilenéterglicol) que comprende agua que se hace reaccionar con tetrahidrofurano, que también puede describirse como tetrahidrofurano polimerizado, y que se suele denominar como PTMEG. En algunas realizaciones, el intermedio de poliéter incluye PTMEG. Los poliéter polioles adecuados también incluyen aductos de poliamida de un óxido de alquileo y pueden incluir, por ejemplo, aducto de etilendiamina que comprende el producto de reacción de etilendiamina y óxido de propileno, aducto de dietilentriamina que comprende el producto de reacción de dietilentriamina con óxido de propileno, y poliéter polioles de tipo poliamida similares. También pueden utilizarse copoliésteres en las composiciones descritas. Los copoliésteres típicos incluyen

55

60

65

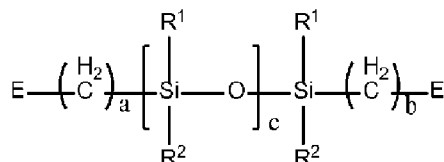
los productos de reacción del THF y el óxido de etileno o el THF y el óxido de propileno. Estos son comercializados por BASF como PolyTHF® B, un copolímero de bloque, y Poly THF® R, un copolímero aleatorio. Los diversos intermediarios de poliéter generalmente tienen un peso molecular promedio en número (Mn) como se determina mediante ensayo de los grupos funcionales terminales, el cual es un peso molecular promedio mayor de aproximadamente 700, tal como de aproximadamente 700 a aproximadamente 10.000, de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 5.000, o de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 2.500. En algunas realizaciones, el intermedio de poliéter incluye una mezcla de dos o más poliéteres de peso molecular diferente, tal como una mezcla de PTMEG de M<sub>n</sub> 2.000 y M<sub>n</sub> 1.000.

Los policarbonatos terminados en hidroxilo adecuados incluyen aquellos que se preparan haciendo reaccionar un glicol con un carbonato. La patente US-4.131.731 se cita en el presente documento por su descripción de policarbonatos terminados en hidroxilo y su preparación. Dichos policarbonatos son lineales y tienen grupos hidroxilo terminales con exclusión esencial de otros grupos terminales. Los reactivos esenciales son glicoles y carbonatos. Los glicoles adecuados se seleccionan de dioles cicloalifáticos y alifáticos que contienen de 4 a 40, y/o incluso de 4 a 12 átomos de carbono, y de polioxialquilenglicoles que contienen de 2 a 20 grupos alcoxi por molécula con cada grupo alcoxi que contiene de 2 a 4 átomos de carbono. Los dioles adecuados incluyen dioles alifáticos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono tales como 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, dilinoleilglicol hidrogenado, dioleilglicol hidrogenado, 3-metil-1,5-pentanodiol; y dioles cicloalifáticos tales como 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,4-ciclohexanodiol, 1,3-dimetilolciclohexano-, 1,4-endometilen-2-hidroxi-5-hidroximetil ciclohexano y polialquilenglicoles. Los dioles que se usan en la reacción pueden ser un solo diol o una mezcla de dioles, según las propiedades deseadas en el producto terminado. Los intermediarios de policarbonato, los cuales terminan en hidroxilo, son los que generalmente se conocen en la técnica y en la bibliografía. Los carbonatos adecuados se seleccionan de carbonatos de alquileo compuestos por un anillo de 5 a 7 miembros. Los carbonatos adecuados para su uso en la presente descripción incluyen carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de tetrametileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,3-pentileno, carbonato de 1,4-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno y carbonato de 2,4-pentileno. Además, los carbonatos de dialquilo, los carbonatos cicloalifáticos, y los carbonatos de diarilo son adecuados en la presente descripción. Los carbonatos de dialquilo pueden contener de 2 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo y ejemplos específicos de los mismos son carbonato de dietilo y carbonato de dipropilo. Los carbonatos cicloalifáticos, especialmente los carbonatos diciticloalifáticos, pueden contener de 4 a 7 átomos de carbono en cada estructura cíclica y pueden tener de una o dos de tales estructuras. Cuando un grupo es cicloalifático, el otro puede ser alquilo o arilo. Por otro lado, si un grupo es arilo, el otro puede ser alquilo o cicloalifático. Los ejemplos de carbonatos de diarilo adecuados, que pueden contener de 6 a 20 átomos de carbono en cada grupo arilo, son carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, y carbonato de dinaftilo.

Los polioles de polisiloxano adecuados incluyen alfa-omega-hidroxilo o amina o ácido carboxílico o polisiloxanos terminados en tiol o epoxi. Los ejemplos incluyen poli(dimetilsiloxano) terminado con un grupo hidroxilo o amina o ácido carboxílico o tiol o epoxi. En algunas realizaciones, los polisiloxano polioles son polisiloxanos terminados en hidroxilo. En algunas realizaciones, los polisiloxano polioles tienen un peso molecular promedio en número en el intervalo de 300 a 5.000 o de 400 a 3.000.

Los polisiloxano polioles pueden obtenerse mediante la reacción de deshidrogenación entre un hidruro de polisiloxano y un alcohol polihídrico alifático o alcohol de polioxialquileo para introducir los grupos hidroxilo alcohólicos en la cadena principal del polisiloxano.

En algunas realizaciones, los polisiloxanos se pueden representar por uno o más compuestos que tienen la siguiente fórmula:



en la que: cada R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo bencilo o fenilo; cada E es OH o NHR<sup>3</sup> donde R<sup>3</sup> es hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo de 5 a 8 átomos de carbono; a y b son cada uno independientemente un número entero de 2 a 8; c es un número entero de 3 a 50. En polisiloxanos que contienen amino, al menos uno de los grupos E es NHR<sup>3</sup>. En los polisiloxanos que contienen hidroxilo, al menos uno de los grupos E es OH. En algunas realizaciones, tanto R<sup>1</sup> como R<sup>2</sup> son grupos metilo.

Los ejemplos adecuados incluyen poli(dimetilsiloxano) terminado en alfa-omega-hidroxipropilo y poli(dimetilsiloxano) terminado en alfa-omega-aminopropilo, ambos materiales disponibles comercialmente. Los ejemplos adicionales incluyen copolímeros de los materiales de poli(dimetilsiloxano) con un poli(óxido de alquileo).

El componente de poliol puede incluir polietilenglicol), poli(tetrametilenérglicol), poli(óxido de trimetileno), polipropilenglicol terminalmente protegido con óxido de etileno), poli(adipato de butileno), poli(adipato de etileno), poli(adipato de hexametileno), poli(adipato de tetrametileno-co-hexametileno), poli(adipato de 3-metil-1,5-pentametileno), policaprolactona diol, poli(carbonato de hexametilen)glicol, poli(carbonato de pentametilen)glicol, poli(carbonato de trimetilen)glicol, poliéster polioles a base de ácidos grasos dímeros, polioles a base de aceites vegetales o cualquier combinación de los mismos, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Los ejemplos de dímeros de ácidos grasos que pueden usarse para preparar poliéster polioles adecuados incluyen poliéster glicoles/polioles Priplast™ comercialmente disponibles de Croda y poliéster glicoles de Radia® comercialmente disponibles de Oleon.

El componente de poliol incluye un poliéter poliol y, en algunas realizaciones, también un poliol de policarbonato, un poliol de policaprolactona o cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, el componente de poliol está esencialmente exento de o incluso completamente exento de polioles poliéster. En algunas realizaciones, el componente de poliol utilizado para preparar el TPU carece sustancialmente, o incluso carece completamente de polisiloxanos.

En algunas realizaciones, el componente de poliol incluye óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, poli(tetrametilen éter glicol), poli(propilenglicol), poli(etilenglicol), copolímeros de poli(etilenglicol) y poli(propilenglicol), epiclorhidrina y similares, o sus combinaciones. En algunas realizaciones, el componente de poliol incluye poli(éter de tetrametilenglicol).

En algunas realizaciones, el poliol tiene un peso molecular promedio en número de al menos 900. En otras realizaciones, el poliol tiene un peso molecular promedio en número de al menos 900, 1.000, 1.500, 1.750 y/o un peso molecular promedio en número de hasta 5.000, 4.000, 3.000, 2.500 o incluso 2.000.

El componente de poliol comprende un poliéter poliol o una combinación de un poliéter poliol y un poliéster poliol. En algunas realizaciones, el componente de poliol comprende poli(tetrametilenérglicol), adipato de polibutileno o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el componente de poliol comprende poli(tetrametilenérglicol). En algunas realizaciones, el componente de poliol comprende adipato de polibutileno.

Las composiciones de TPU descritas en la presente descripción se preparan opcionalmente usando c) un componente extensor de cadena. Los extensores de cadena incluyen dioles, diaminas, y combinaciones de los mismos.

Los extensores de cadena adecuados incluyen compuestos polihidroxilados relativamente pequeños, por ejemplo, glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tienen de 2 a 20, o de 2 a 12, o de 2 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol (BDO), 1,6-hexanodiol (HDO), 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano (HEPP), hexametilendiol, heptanodiol, nonanodiol, dodecanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, etilendiamina, butanodiamina, hexametilendiamina e hidroxietil resorcinol (HER), y similares, así como mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el extensor de cadena incluye BDO, HDO, 3-metil-1,5-pentanodiol o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el extensor de cadena incluye BDO. Podrían utilizarse otros glicoles, tales como glicoles aromáticos, pero en algunas realizaciones, los TPU que se describen en la presente descripción carecen básicamente o incluso carecen completamente de tales materiales.

En algunas realizaciones, el extensor de cadena que se usa para preparar el TPU está sustancialmente exento de, o incluso completamente exento de, 1,6-hexanodiol. En algunas realizaciones, el extensor de cadena que se usa para preparar el TPU incluye un extensor de cadena cíclico. Los ejemplos adecuados incluyen CHDM, HEPP, HER, y las combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el extensor de cadena usado para preparar el TPU incluye un extensor de cadena cíclico aromático, por ejemplo, HEPP, HER o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el extensor de cadena usado para preparar el TPU incluye un extensor de cadena cíclico alifático, por ejemplo CHDM. En algunas realizaciones, el extensor de cadena usado para preparar el TPU está sustancialmente exento de, o incluso completamente libre de extensores de cadena aromáticos, por ejemplo, extensores de cadena cíclicos aromáticos. En algunas realizaciones, el extensor de cadena que se usa para preparar el TPU está sustancialmente exento de, o incluso completamente exento de polisiloxanos.

En algunas realizaciones, el componente extensor de cadena incluye 1,4-butanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetilol, 1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el componente extensor de cadena incluye 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el componente extensor de cadena incluye 1,4-butanodiol.

En algunas realizaciones, el componente extensor de cadena comprende un alquilendiol lineal. En algunas realizaciones, el componente extensor de cadena comprende 1,4-butanodiol.



En algunas realizaciones, la relación molar del extensor de cadena al polioli es superior a 1,5. En otras realizaciones, la relación molar del extensor de cadena al polioli es al menos (o mayor que) 1,5, 2,0, 3,5, 3,7 o incluso 3,8 y/o la relación molar del extensor de cadena al polioli puede llegar hasta 5,0, o incluso 4,0.

Los poliuretanos termoplásticos descritos en la presente descripción también pueden considerarse composiciones de poliuretano termoplástico (TPU). En tales realizaciones, las composiciones pueden contener uno o más TPU. Estos TPU se preparan haciendo reaccionar: a) el componente de poliisocianato descrito anteriormente; b) el componente polioli descrito anteriormente; y c) el componente extensor de cadena descrito anteriormente, donde la reacción se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador. Al menos uno de los TPU en la composición debe cumplir los parámetros descritos anteriormente, lo que lo hace adecuado para la fabricación de sólidos de formas libres y, en particular, el modelado por depósito fundido.

Los medios por los que se lleva a cabo la reacción no están demasiado limitados e incluyen tanto el procesamiento por lotes como el continuo. En algunas realizaciones, la tecnología se ocupa del procesamiento por lotes de TPU alifático. En algunas realizaciones, la tecnología se ocupa del procesamiento continuo de TPU alifático.

Las composiciones descritas incluyen los materiales de TPU descritos anteriormente y también las composiciones de TPU que incluyen dichos materiales de TPU y uno o más componentes adicionales. Estos componentes adicionales incluyen otros materiales poliméricos que pueden mezclarse con el TPU descrito en la presente descripción. Estos componentes adicionales incluyen uno o más aditivos que pueden añadirse al TPU, o mezcla que contiene el TPU, para impactar las propiedades de la composición.

El TPU descrito en la presente descripción también puede mezclarse con uno o más de otros polímeros. Los polímeros con los cuales puede mezclarse el TPU descrito en la presente descripción no están demasiado limitados. En algunas realizaciones, las composiciones que se describen incluyen dos o más de los materiales de TPU descritos. En algunas realizaciones, las composiciones incluyen al menos uno de los materiales de TPU descritos y al menos otro polímero, que no es uno de los materiales de TPU descritos.

Los polímeros que pueden usarse en combinación con los materiales de TPU descritos en la presente descripción también incluyen materiales de TPU más convencionales, tales como TPU a base de poliéster sin caprolactona, TPU a base de poliéter, o TPU que contiene tanto poliéster sin caprolactona como grupos poliéter. Otros materiales adecuados que pueden mezclarse con los materiales de TPU descritos en la presente descripción incluyen policarbonatos, poliolefinas, polímeros estirénicos, polímeros acrílicos, polímeros de polioximetileno, poliamidas, óxidos de polifenileno, sulfuros de polifenileno, cloruros de polivinilo, cloruros de polivinilo clorados, ácidos polilácticos, o las combinaciones de los mismos.

Los polímeros para su uso en las mezclas que se describen en la presente descripción incluyen homopolímeros y copolímeros. Los ejemplos adecuados incluyen: (i) una poliolefina (PO), tal como polietileno (PE), polipropileno (PP), polibuteno, caucho de etileno propileno (Ethylene Propylene Rubber - EPR), polioxietileno (POE), copolímero de olefina cíclica (Cyclic Olefin Copolymer - COC), o las combinaciones de los mismos; (ii) un estireno, como el poliestireno (Polystyrene - PS), acrilonitrilo butadieno estireno (Acrylonitrile Butadiene Styrene - ABS), acrilonitrilo estireno (Styrene Acrylonitrile - SAN), caucho de estireno butadieno (Styrene Butadiene Rubber - SBR o HIPS), polialfametilestireno, anhídrido estireno maleico (Styrene Maleic Anhydride - SMA), copolímero de estireno-butadieno (Styrene-Butadiene Copolymer - SBC) (como el copolímero de estireno-butadieno-estireno (Styrene-Butadiene-Styrene - SBS) y el copolímero de estireno-etileno/butadieno-estireno (Styrene-Ethylene/Butadiene-Styrene - SEBS)), copolímero de estireno-etileno/propileno-estireno (Styrene-Ethylene/Propylene-Styrene - SEPS), látex de estireno-butadieno (Styrene Butadiene Latex - SBL), SAN modificado con monómero de etileno propileno dieno (Ethylene Propylene Diene Monomer - EPDM) y/o elastómeros acrílicos (por ejemplo, copolímeros de PS-SBR), o las combinaciones de los mismos; (iii) un poliuretano termoplástico (TPU) diferente de los descritos anteriormente; (iv) una poliamida, tal como Nylon™, que incluye poliamida 6,6 (PA66), poliamida 1,1 (PA11), poliamida 1,2 (PA12), una copoliamida (COPA) o las combinaciones de las mismas; (v) un polímero acrílico, tal como poli(acrilato de metilo), poli(metacrilato de metilo), un copolímero de metacrilato de metilo estireno (Methacrylate Styrene - MS), o las combinaciones de los mismos; (vi) un policloruro de vinilo (PVC), un policloruro de vinilo clorado (CPVC) o combinaciones de los mismos; (vii) un polioximetileno, tal como poliacetal; (viii) un poliéster, tal como tereftalato de polietileno (Polyethylene Terephthalate - PET), tereftalato de polibutileno (Polybutylene Terephthalate - PBT), copoliésteres y/o elastómeros de poliéster (Copolyesters And/Or Polyester Elastomers - COPE) que incluyen copolímeros en bloque de poliéter-éster tales como tereftalato de polietileno modificado con glicol (PETG), ácido poliláctico (Polylactic Acid - PLA), ácido poliglicólico (Polyglycolic Acid - PGA), copolímeros de PLA y PGA, o combinaciones de los mismos; (ix) un policarbonato (Polycarbonate - PC), un sulfuro de polifenileno (Polyphenylene Sulfide - PPS), un óxido de polifenileno (Polyphenylene Oxide - PPO) o las combinaciones de los mismos; o combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales que se seleccionan de los grupos (i), (iii), (vii), (viii), o alguna combinación de los mismos. En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales que se seleccionan del grupo (i). En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales que se seleccionan del grupo (iii). En algunas

realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales que se seleccionan del grupo (vii). En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales que se seleccionan del grupo (viii).

Los aditivos adicionales adecuados para su uso en las composiciones de TPU descritas en la presente descripción no están demasiado limitadas. Los aditivos adecuados incluyen pigmentos, estabilizadores de luz UV, absorbentes de luz UV, antioxidantes, agentes de lubricación, estabilizadores de calor, estabilizadores de hidrólisis, activadores de reticulación, agentes ignífugos, silicatos en capas, cargas, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de adhesión, modificadores de resistencia al impacto, antimicrobianos, y cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, el componente adicional es un agente ignífugo. Los agentes ignífugos adecuados no están demasiado limitados y pueden incluir un agente ignífugo de fosfato de boro, un óxido de magnesio, un dipentaeritritol, un polímero de politetrafluoroetileno (PTFE), o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, este agente ignífugo puede incluir un agente ignífugo de fosfato de boro, un óxido de magnesio, un dipentaeritritol, o cualquier combinación de los mismos. Un ejemplo adecuado de un agente ignífugo de fosfato de boro es BUDIT®-326, disponible comercialmente de Budenheim Estados Unidos, Inc. Cuando está presente, el componente agente ignífugo puede estar presente en una cantidad de 0 a 10 por ciento en peso de la composición total de TPU, en otras realizaciones de 0,5 a 10, o de 1 a 10, o de 0,5 o 1 a 5, o de 0,5 a 3, o incluso de 1 a 3 por ciento en peso de la composición total de TPU.

Las composiciones de TPU descritas en la presente descripción también pueden incluir aditivos adicionales, a los cuales se puede denominar como un estabilizador. Los estabilizadores pueden incluir antioxidantes, tales como compuestos fenólicos, fosfitos, tioésteres, y aminas, estabilizadores de luz, tales como estabilizadores de luz de amina impedida y absorbentes de luz UV de benzotiazol, y otros estabilizadores de proceso y combinaciones de los mismos. En una realización, el estabilizador preferido es Irganox 1010 de BASF y Naugard 445 de Chemtura. El estabilizador se usa en una cantidad de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso, en otra realización de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 3 por ciento en peso, y en otra realización de aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 1,5 por ciento en peso de la composición de TPU.

Adicionalmente, diversos componentes agentes ignífugos inorgánicos convencionales se pueden emplear en la composición de TPU. Los agentes ignífugos inorgánicos adecuados incluyen cualquiera de los conocidos por un experto en la técnica, tales como óxidos metálicos, hidratos de óxido metálico, carbonatos metálicos, fosfato de amonio, polifosfato de amonio, carbonato de calcio, óxido de antimonio, arcilla, arcillas minerales que incluyen talco, caolín, wollastonita, nanoarcilla, arcilla de montmorillonita que frecuentemente se denomina nanoarcilla y mezclas de las mismas. En una realización, el paquete de agente ignífugo incluye talco. El talco en el paquete de agente ignífugo promueve las propiedades de alto índice de limitación de oxígeno (LOI). Los agentes ignífugos inorgánicos pueden usarse en una cantidad de 0 a aproximadamente 30 por ciento en peso, de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 20 por ciento en peso, en otra realización de aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 15 por ciento en peso del peso total de la composición de TPU.

Pueden usarse otros aditivos opcionales adicionales en las composiciones de TPU descritas en la presente descripción. Los aditivos incluyen colorantes, antioxidantes (incluidos compuestos fenólicos, fosfitos, tioésteres y/o aminas), antiozonantes, estabilizadores, cargas inertes, lubricantes, inhibidores, estabilizadores de la hidrólisis, estabilizadores de la luz, estabilizadores de la luz de aminas impedidas, absorbente de luz UV de benzotriazol, estabilizadores térmicos, estabilizadores para prevenir la decoloración, tintes, pigmentos, cargas inorgánicas y orgánicas, agentes de refuerzo y combinaciones de los mismos.

Todos los aditivos descritos anteriormente pueden utilizarse en una cantidad efectiva habitual para estas sustancias. Los aditivos no agentes ignífugos pueden usarse en cantidades de aproximadamente un 0 a aproximadamente un 30 por ciento en peso, en una realización de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 25 por ciento en peso, y en otra realización de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 20 por ciento en peso, del peso total de la composición de TPU.

Estos aditivos adicionales pueden incorporarse a los componentes de, o en la mezcla de reacción para, la preparación, de la resina de TPU o después de elaborar la resina de TPU. En otro proceso, todos los materiales pueden mezclarse con la resina de TPU y luego fundirse o pueden incorporarse directamente en la masa fundida de la resina de TPU.

Los materiales de TPU descritos anteriormente pueden prepararse mediante un proceso que incluye la etapa de (I) hacer reaccionar: a) el componente de poliisocianato descrito anteriormente; b) el componente poliol descrito anteriormente; y c) el componente extensor de cadena descrito anteriormente, donde la reacción puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador, dando como resultado una composición de poliuretano termoplástico.

El proceso puede incluir además la etapa de: (II) mezclar la composición de TPU de la etapa (1) con uno o más componentes de mezcla, incluidos uno o más materiales y/o polímeros de TPU adicionales, incluidos cualquiera de los descritos anteriormente.

El proceso puede incluir además la etapa de: (II) mezclar la composición de TPU de la etapa (I) con uno o más de los aditivos adicionales descritos anteriormente.

5 El proceso puede incluir además la etapa de: (II) mezclar la composición de TPU de la etapa (I) con uno o más componentes de mezcla, que incluye uno o más materiales y/o polímeros de TPU adicionales, incluyendo cualquiera de los descritos anteriormente y/o la etapa de: (III) mezclar la composición de TPU de la etapa (I) con uno o más de los aditivos adicionales descritos anteriormente.

10 Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que cualquier TPU que cumpla con los requisitos descritos en la presente descripción será más adecuado para la fabricación de formas libres, en particular el modelado por depósito fundido, que cualquier TPU que no los cumpla. Se cree que los parámetros necesarios son una temperatura de cristalización relativamente alta y una retención relativamente alta del módulo con los aumentos de temperatura. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que tener una temperatura de cristalización relativamente alta proporciona una mejor ventana operativa para la fabricación de formas libres, en particular el modelado por depósito fundido, y una retención relativamente alta del módulo permite que el poliuretano termoplástico mantenga una mayor parte de su integridad estructural durante el procesamiento, lo cual es un atributo necesario para la fabricación de formas libres, en particular el modelado por depósito fundido. Se cree que la combinación de estos parámetros proporciona un TPU muy adecuado para la fabricación de formas libres, en particular el modelado por depósito fundido.

20 En algunas realizaciones, el TPU útil en la tecnología descrita tiene una temperatura de cristalización superior a 80 °C y retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C.

25 En algunas realizaciones, el TPU tiene una temperatura de cristalización superior a 100, 105, 110 o incluso superior a 115 °C, o incluso de aproximadamente 117 °C. En algunas realizaciones, la temperatura de cristalización no es superior a 200, 150 o incluso 120 °C.

30 En algunas realizaciones, el TPU retiene más del 50 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 50 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C; retiene más del 42 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 50 °C; retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 150 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 120 °C; o cualquier combinación de los mismos.

35 En algunas realizaciones, el TPU retiene más del 60 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 50 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C; retiene más del 30 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C; o cualquier combinación de los mismos.

40 En algunas realizaciones, el TPU retiene más del 45 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 50 °C; retiene más del 70 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 120 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C; retiene más del 5 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 105 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C; o cualquier combinación de los mismos.

45 En otras realizaciones, el TPU presenta una temperatura de cruce del módulo de almacenamiento de cizallamiento y el módulo de pérdida de cizallamiento (es decir, la temperatura donde la relación del módulo de almacenamiento de cizallamiento,  $G'$ , al módulo de pérdida de cizallamiento,  $G''$ , es 1) o más de 170 °C, o incluso más de 180 °C. En algunas realizaciones, esta temperatura de cruce del módulo de almacenamiento de cizallamiento y el módulo de pérdida de cizallamiento es adicional a la temperatura de cristalización y los parámetros de retención del módulo de almacenamiento de cizallamiento descritos anteriormente. En otras realizaciones, la temperatura de cruce del módulo de almacenamiento de cizallamiento y el módulo de pérdida de cizallamiento puede reemplazar los parámetros de retención del módulo de almacenamiento de cizallamiento descritos anteriormente.

55 Los sistemas y los métodos.

Los sistemas de fabricación de sólidos de formas libres, en particular los sistemas de modelado por depósito fundido, y los métodos de uso de los mismos útiles en la tecnología descrita no están demasiado limitados. Cabe señalar que la tecnología descrita proporciona determinados poliuretanos termoplásticos que son más adecuados para sistemas de fabricación de sólidos de formas libres, en particular sistemas de modelado por depósito fundido, que otros poliuretanos termoplásticos, y la clave de la tecnología descrita es ese beneficio relativo. Cabe señalar que algunos sistemas de fabricación de sólidos de formas libres, incluidos algunos sistemas de modelado por depósito fundido, pueden ser más adecuados para procesar determinados materiales, incluidos los poliuretanos termoplásticos, debido a sus configuraciones de equipos, parámetros de procesamiento, etc. Sin embargo, la tecnología descrita no se centra en los detalles de los sistemas de fabricación de sólidos de formas libres, incluidos algunos sistemas de modelado por depósito fundido, sino que la tecnología descrita se centra en proporcionar determinados poliuretanos termoplásticos

que son más adecuados para los sistemas de fabricación de sólidos de formas libres en general, en particular los sistemas de modelado por depósito fundido en general.

Los sistemas de modelado por depósito fundido (FDM) útiles en la tecnología descrita incluyen sistemas que construyen piezas capa por capa calentando el material de construcción a un estado semilíquido y extrudiéndolo según rutas controladas por ordenador. El material se puede dispensar como un flujo semicontinuo y/o filamento de material desde el dispensador o alternatively se puede dispensar como gotículas individuales. En el FDM se utilizan a menudo dos materiales para completar una construcción. Se usa un material de modelado para constituir la pieza terminada. También se puede usar un material de soporte para actuar como estructura base para el material de modelado. Los filamentos de material se alimentan desde los almacenes de material del sistema a su cabezal de impresión, que típicamente se mueve en un plano bidimensional, depositando material para completar cada capa antes de que la base se mueva a lo largo de un tercer eje a un nuevo nivel y/o plano y comience la siguiente capa. Una vez que el sistema ha terminado de construir, el usuario puede retirar el material de soporte o incluso disolverlo, al dejar una parte lista para usar.

La tecnología descrita proporciona además el uso de los poliuretanos termoplásticos descritos en los sistemas y los métodos descritos, y los artículos fabricados a partir de los mismos.

Los artículos.

Los sistemas y los métodos descritos en la presente descripción pueden utilizar los poliuretanos termoplásticos descritos en la presente descripción y producir diversos objetos y/o artículos. Los objetos y/o los artículos fabricados con la tecnología divulgada no están demasiado limitados.

En algunas realizaciones, el objeto y/o artículo comprende utensilios de cocina y almacenamiento, muebles, componentes de automóviles, juguetes, ropa deportiva, dispositivos médicos, artículos médicos personalizados, implantes médicos replicados, artículos dentales, contenedores de esterilización, cortinas, batas, filtros, productos de higiene, pañales, películas, láminas, tubos, tuberías, recubrimiento de alambres, recubrimiento de cables, películas agrícolas, geomembranas, equipo deportivo, película fundida, película soplada, perfiles, componentes de botes y embarcaciones, cajas, contenedores, empaque, material de laboratorio, alfombrillas de oficina, portamuestras de instrumentación, contenedores de almacenamiento de líquidos, material de empaque, tubos y válvulas médicos, un componente de calzado, una hoja, una cinta, una alfombra, un adhesivo, una funda de alambre, un cable, una indumentaria protectora, una pieza de automóvil, un recubrimiento, un laminado de espuma, un artículo sobremoldeado, un revestimiento de automóvil, un toldo, una lona, un artículo de cuero, un artículo de construcción de techos, un volante, un recubrimiento en polvo, moldeador de polvo de fango, un producto de consumo duradero, un empuñadura, un mango, una manguera, un recubrimiento de manguera, una tubería, un recubrimiento de tubería, una rueda giratoria, una rueda de patín, un componente de ordenador, una correa, un aplique, un componente de calzado, un transportador o correa de distribución, un guante, una fibra, una tela o una prenda.

Los artículos adicionales que se pueden usar en la presente invención incluyen joyas, souvenirs y objetos coleccionables personalizados, tales como, entre otros, medallones de monedas, marcos y marcos de cuadros, monturas para gafas, llaves, tazas, tazones, miniaturas y modelos, muñequeras, figuras de acción personalizadas y similares.

Al igual que con toda la fabricación aditiva, esta tecnología tiene un valor particular en la fabricación de artículos como parte de la creación rápida de prototipos y el desarrollo de nuevos productos, como parte de la fabricación de piezas personalizadas y/o de una sola vez, o aplicaciones similares en las que se produce una gran cantidad de artículos no está garantizado y/o es práctico.

De manera más general, las composiciones de la invención, que incluyen sus mezclas, pueden ser útiles en una amplia variedad de aplicaciones, incluidos artículos transparentes como utensilios de cocina y almacenamiento, y en otros artículos como componentes de automóviles, dispositivos médicos esterilizables, fibras, telas tejidas, telas no tejidas, películas orientadas y otros artículos similares. Las composiciones son adecuadas para componentes de automóviles como parachoques, parrillas, partes de molduras, tableros de instrumentos y paneles de instrumentos, componentes de puertas y capotas exteriores, alerones, parabrisas, tapas de cubo, carcasas de espejos, paneles de la carrocería, molduras laterales protectoras y otros componentes internos y externos asociados con automóviles, camiones, barcos y otros vehículos.

Otros artículos y productos útiles pueden formarse a partir de las composiciones de la invención incluidos: utensilios de laboratorio, tales como botellas giratorias para el cultivo de medios y botellas para medios, ventanas de muestra de instrumentación; recipientes de almacenamiento de líquidos tales como bolsas, bolsitas y botellas para el almacenamiento y la perfusión intravenosa de sangre o de soluciones; material de envasado, incluido material para cualquier dispositivo médico o fármaco, incluyendo dosis unitarias u otros envases blíster o de burbujas, así como para envolver o contener alimentos conservados por irradiación. Otros artículos útiles incluyen tubos y válvulas médicos para cualquier dispositivo médico, incluidos kits de infusión, catéteres y terapia respiratoria, así como también materiales de empaque para dispositivos médicos o alimentos que se irradian, que incluye bandejas, así como también

líquido almacenado, particularmente agua, leche o jugo, contenedores que incluyen porciones unitarias y contenedores de almacenamiento a granel, así como también medios de transferencia tales como tubos, mangueras, tuberías y similares, que incluye recubrimientos y/o camisas de los mismos. En algunas realizaciones, los artículos de la invención son mangueras contra incendios que incluyen un recubrimiento fabricado a partir de las composiciones de TPU descritas en la presente descripción. En algunas realizaciones, el recubrimiento es una capa aplicada a la camisa interior de la manguera contra incendios.

Otras aplicaciones y artículos útiles incluyen: artículos para automóviles, incluidas fundas de bolsas de aire, superficies interiores de automóviles; dispositivos biomédicos, incluidos dispositivos implantables, cables de marcapasos, corazones artificiales, válvulas cardíacas, cubiertas de stent, tendones, arterias y venas artificiales, implantes que contienen principios farmacéuticamente activos, bolsas médicas, tubos médicos, dispositivos de suministro de fármacos, tales como anillos intravaginales, e implantes bioabsorbibles; artículos relacionados con el calzado, incluida una parte superior y una suela, donde la suela puede incluir una plantilla, una entresuela y una suela exterior, sistemas adhesivos para conectar cualquiera de las piezas descritas, otras piezas del calzado, incluidos adhesivos y revestimientos de tela, tacos, membranas, vejigas de gas, vejigas de gel o vejigas de líquido, insertos inflados o inflables, insertos laminados, dispositivos de amortiguación, suelas hechas con microesferas, tacones, ruedas incrustadas en la suela del zapato, lengüetas, telas tejidas y no tejidas, almohadillas absorbentes de humedad y olores, tobilleras presurizadas, ojales y cordones, dispositivo o inserto ortopédico, almohadillas de gel, almohadillas elásticas, membranas y tejidos de barrera y cuero artificial; artículos relacionados con pelotas de golf, incluidas pelotas de golf de 2 y 3 piezas, incluida la funda y el núcleo.

De particular relevancia son los artículos médicos personalizados, como aparatos ortopédicos, implantes, huesos, artículos dentales, venas, etc., que se personalizan para el paciente. Por ejemplo, pueden prepararse secciones de hueso y/o implantes mediante el uso de los sistemas y métodos descritos anteriormente, para un paciente específico donde los implantes están diseñados específicamente para el paciente.

La cantidad de cada componente químico se presenta exclusiva de cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar habitualmente presente en el material comercial, es decir, sobre una base química activa, a menos que se indique otra cosa. Sin embargo, a menos que se indique lo contrario, cada sustancia química o composición a la que se hace referencia en la presente descripción debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales tales como los que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial.

Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de modo que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se añaden inicialmente. Por ejemplo, los iones metálicos (de, p. ej., un ignífugo) pueden migrar a otros sitios ácidos o aniónicos de otras moléculas. Los productos formados de esa manera, que incluyen los productos formados tras emplear la composición de la tecnología descrita en la presente descripción en su uso previsto, pueden no ser susceptibles de una descripción fácil. Sin embargo, todas esas modificaciones y productos de reacción se incluyen dentro del ámbito de la tecnología descrita en la presente descripción; la tecnología descrita en la presente descripción abarca la composición que se prepara premezclando los componentes descritos anteriormente.

#### Ejemplos

La tecnología descrita en la presente descripción puede entenderse mejor con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

**Materiales.** Se preparan y evalúan varios poliuretanos termoplásticos (TPU) para determinar su idoneidad para su uso en el modelado por depósito fundido. El TPU-A es un TPU de poliéster con una relación molar entre el extensor de cadena y el polioli de aproximadamente 1,4 y un contenido de segmento duro de aproximadamente el 50 %. El TPU-B es un TPU de poliéster con una relación molar entre el extensor de cadena y el polioli de aproximadamente 2,0 y un contenido de segmento duro de aproximadamente el 48 %. El TPU-C es un TPU de poliéster con una relación molar entre el extensor de cadena y el polioli de aproximadamente 3,9 y un contenido de segmento duro de aproximadamente el 52 %. El TPU-D es un TPU de poliéster con una relación molar entre el extensor de cadena y el polioli de aproximadamente 3,7 y un contenido de segmento duro de aproximadamente el 43 %.

Cada material de TPU se somete a prueba para determinar su idoneidad para su uso en procesos de modelado por depósito fundido. Los resultados de esta prueba se resumen más abajo. Todos los datos del módulo se recopilan mediante ASTM D5279.

Tabla 1: Resumen de las propiedades de TPU relacionadas con el procesamiento FDM

	TPU-A	TPU-B	TPU-C	TPU-D
T <sub>c</sub> (°C)	73	99	102	117

	TPU-A	TPU-B	TPU-C	TPU-D
T <sub>m</sub> (°C)	130	140	170	192
G' a 20 °C (mPa)	37,9	12,4	36,5	17,1
G' a 50 °C (mPa)	18,2	10,1	18,8	14,8
G' a 100 °C (mPa)	7,4	4,4	9,0	7,9
G' a 120 °C (mPa)		2,8	6,7	5,5
G' a 150 °C (mPa)	0,83	0,5	3,6	1,5
Cruce G'/G'' (°C)	165	178	188	178

Utilizando los datos anteriores, se calcula el porcentaje de retención del módulo de almacenamiento de cizallamiento y se resume en la tabla siguiente.

Tabla 2: Resumen de la retención del módulo de almacenamiento de cizallamiento

	TPU-A	TPU-B	TPU-C	TPU-D
Retención de 20 °C a 50 °C	48 %	81 %	52 %	87 %
Retención de 20 °C a 100 °C	20 %	35 %	25 %	46 %
Retención de 20 °C a 120 °C		23 %	18 %	32 %
Retención de 20 °C a 150 °C	2 %	4 %	10 %	9 %
Retención de 50 °C a 100 °C	41 %	44 %	48 %	53 %
Retención de 100 °C a 120 °C		64 %	74 %	70 %
Retención de 120 °C a 150 °C		18 %	54 %	27 %

Los resultados anteriores indican que el TPU-A es el menos adecuado para el modelado por depósito fundido, mientras que el TPU-B, el TPU-C y el TPU-D son más adecuados para el modelado por depósito fundido. Estos resultados coinciden con los resultados observados hasta la fecha en las pruebas de cada material de TPU en sistemas de modelado por depósito fundido.

Las distribuciones de peso molecular pueden medirse en el cromatógrafo de filtración en gel (GPC) de Waters equipado con la bomba Waters modelo 515, el muestreador automático Waters modelo 717 y el detector de índice de refracción Waters modelo 2414 mantenido a 40 °C. Las condiciones de GPC pueden ser una temperatura de 40 °C, un conjunto de columnas de Phenogel Guard + 2x D mixto (5u), 300 × 7,5 mm, una fase móvil de tetrahidrofurano (THF) estabilizada con 250 ppm de hidroxitolueno butilado, una velocidad de flujo de 1,0 ml/min, un volumen de inyección de 50 µl, concentración de muestra ~0,12 % y adquisición de datos utilizando el software Waters Empower Pro. Típicamente, una pequeña cantidad, típicamente aproximadamente 0,05 gramos de polímero, se disuelve en 20 ml de THF de grado HPLC estabilizado, se filtra a través de un filtro desechable de politetrafluoroetileno de 0,45 micrómetros (Whatman) y se inyecta en el GPC. La curva de calibración del peso molecular se puede establecer con estándares de poliestireno EasiCal® de Polymer Laboratories.

La mención de cualquier documento no es una admisión de que dicho documento califique como técnica anterior o constituya el conocimiento general del experto en cualquier jurisdicción.

Como se usa en el presente documento, la expresión de transición “que comprende”, que es sinónimo de “que incluye”, “que contiene” o “caracterizado por” es inclusiva o abierta y no excluye elementos o etapas de método adicionales no mencionados. Sin embargo, en cada mención de “que comprende” en la presente descripción, se pretende que la expresión también abarque, como realizaciones alternativas, las expresiones “que consiste esencialmente en” y “que consiste en”, donde “que consiste en” excluye cualquier elemento o etapa no especificados y “que consiste esencialmente en” permite la inclusión de elementos o etapas adicionales no mencionados que no afectan materialmente a las características básicas y novedosas de la composición o método en consideración. Es decir, “que consiste esencialmente de” permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características básicas y novedosas de la composición en consideración.

## REIVINDICACIONES

1. Un sistema para la fabricación de sólidos de formas libres de un objeto tridimensional, que comprende:

un aparato de fabricación de sólidos de formas libres que deposita pequeñas perlas de materiales de construcción de manera controlada;

donde dichos materiales de construcción comprenden un poliuretano termoplástico derivado de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de polioliol y (c) un componente extensor de cadena opcional;

donde el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura de cristalización superior a 80 °C;

donde el poliuretano termoplástico resultante retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C, donde el módulo se mide según ASTM D5279; y

donde el componente de polioliol comprende un poliéter polioliol o una combinación de un poliéter polioliol y un poliéster polioliol.

2. Un método para fabricar un objeto tridimensional, que comprende la etapa de: (I) hacer funcionar un sistema para la fabricación de sólidos de formas libres de un objeto;

donde dicho sistema comprende un aparato de fabricación de sólidos de formas libres que deposita pequeñas perlas de materiales de construcción de manera controlada;

para formar el objeto tridimensional;

donde dichos materiales de construcción comprenden un poliuretano termoplástico derivado de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de polioliol y (c) un componente extensor de cadena opcional;

donde el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura de cristalización superior a 80 °C;

donde el poliuretano termoplástico resultante retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C, donde el módulo se mide según ASTM D5279; y

donde el componente de polioliol comprende un poliéter polioliol o una combinación de un poliéter polioliol y un poliéster polioliol.

3. Un artículo de fabricación, fabricado mediante un sistema para la fabricación de sólidos de formas libres de un objeto, que comprende: un aparato de fabricación de sólidos de formas libres que deposita pequeñas perlas de materiales de construcción de manera controlada;

donde dichos materiales de construcción comprenden un poliuretano termoplástico derivado de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de polioliol y (c) un componente extensor de cadena opcional;

donde el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura de cristalización superior a 80 °C;

donde el poliuretano termoplástico resultante retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C, donde el módulo se mide según ASTM D5279; y

donde el componente de polioliol comprende un poliéter polioliol o una combinación de un poliéter polioliol y un poliéster polioliol.

4. El sistema o método o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde dicho aparato de fabricación de sólidos de formas libres comprende (a) una pluralidad de cabezales dispensadores; (b) un aparato de suministro de material de construcción configurado para suministrar una pluralidad de materiales de construcción a dicho aparato de fabricación; y (c) una unidad de control configurada para controlar dicho aparato de fabricación y dicho aparato de suministro de material de construcción, basándose en un modo de funcionamiento seleccionado de una pluralidad de modos de funcionamiento predeterminados;

5. El sistema o método o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde dicho aparato de fabricación de sólidos de formas libres comprende un aparato de modelado por depósito fundido.

6. El sistema, método o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la relación molar del extensor de cadena al polioli es superior a 1,5.
- 5 7. El sistema, método o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la relación molar del extensor de cadena al polioli es superior a 2.
8. El sistema o método o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el polioli tiene un peso molecular promedio en número de al menos 900.
- 10 9. El sistema o método o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el componente de poliisocianato comprende un diisocianato aromático.
10. El sistema o método o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el componente de poliisocianato comprende 4,4'-metilenbis(fenilisocianato).
- 15 11. El sistema, método o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o 7 a 10, donde el componente de polioli comprende poli(tetrametilenérglicol) o una combinación de poli(tetrametilenérglicol) y adipato de polibutileno.
- 20 12. El sistema o método o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde el componente extensor de cadena comprende un alquilendioli lineal.
13. El sistema o método o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde el componente extensor de cadena comprende 1,4-butanodiol.
- 25 14. El sistema o método o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde el poliuretano termoplástico comprende además uno o más colorantes, antioxidantes (incluidos compuestos fenólicos, fosfitos, tioésteres y/o aminas), antiozonizantes, estabilizadores, cargas inertes, lubricantes, inhibidores, estabilizadores de hidrólisis, estabilizadores de luz, estabilizadores de luz de aminas impedidas, absorbente de UV de benzotriazol, estabilizadores de calor, estabilizadores para prevenir la decoloración, colorantes, pigmentos, cargas inorgánicas y orgánicas, agentes de refuerzo o cualquier combinación de los mismos.
- 30 15. El sistema o método o artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde el poliuretano termoplástico resultante presenta una temperatura de cruce de módulo de almacenamiento de cizallamiento a módulo de pérdida de cizallamiento de más de 170 °C.
- 35 16. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 15, donde dicho artículo comprende utensilios de cocina y almacenamiento, muebles, componentes de automóviles, juguetes, ropa deportiva, dispositivos médicos, artículos médicos personalizados, implantes médicos replicados, artículos dentales, contenedores de esterilización, cortinas, batas, filtros, productos de higiene, pañales, películas, láminas, tubos, tuberías, recubrimiento de alambres, recubrimiento de cables, películas agrícolas, geomembranas, equipo deportivo, película fundida, película soplada, perfiles, componentes de botes y embarcaciones, cajas, contenedores, empaque, material de laboratorio, alfombrillas de oficina, portamuestras de instrumentación, contenedores de almacenamiento de líquidos, material de empaque, tubos y válvulas médicos, un componente de calzado, una hoja, una cinta, una alfombra, un adhesivo, una funda de alambre, un cable, una indumentaria protectora, una pieza de automóvil, un recubrimiento, un laminado de espuma, un artículo sobremoldeado, un revestimiento de automóvil, un toldo, una lona, un artículo de cuero, un artículo de construcción de techos, un volante, un recubrimiento en polvo, un moldeador de polvo de fango, un producto de consumo duradero, una empuñadura, un mango, una manguera, un recubrimiento de manguera, una tubería, un recubrimiento de tubería, una rueda giratoria, una rueda de patín, un componente de ordenador, una correa, un aplique, un componente de calzado, un transportador o correa de distribución, un guante, una fibra, una tela o una prenda.
- 40 17. Un dispositivo médico fabricado a partir de un sistema para la fabricación de sólidos de formas libres, donde el dispositivo médico se fabrica mediante un aparato de fabricación de sólidos de formas libres que deposita pequeñas perlas de materiales de construcción de manera controlada; donde los materiales de construcción comprenden un poliuretano termoplástico derivado de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de polioli y (c) un componente extensor de cadena opcional; donde el poliuretano termoplástico resultante tiene una temperatura de cristalización superior a 80 °C; donde el poliuretano termoplástico resultante retiene más del 20 % de su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 100 °C con respecto a su módulo de almacenamiento de cizallamiento a 20 °C, donde el módulo se mide según ASTM D5279, y donde el componente de polioli comprende un poliéter polioli o una combinación de un poliéter polioli y un poliéster polioli.
- 55 60