

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
02. Januar 2020 (02.01.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/002352 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B29C 67/00 (2017.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/066873

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Juni 2019 (25.06.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
18180213.3 27. Juni 2018 (27.06.2018) EP

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

(72) Erfinder: **GABRIEL, Claus**; Carl-Bosch-Strasse 38,
67056 Ludwigshafen (DE). **WAGNER, Sebastian**; Carl-
Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE). **HERLE,
Natalie Beatrice Janine**; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056
Ludwigshafen (DE). **MEIER, Anton**; Carl-Bosch-Strasse
38, 67056 Ludwigshafen (DE).

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

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: SINTER POWDER CONTAINING A MULTIVALENT ALCOHOL FOR PRODUCING MOULDED BODIES

(54) Bezeichnung: SINTERPULVER ENTHALTEND EINEN MEHRWERTIGEN ALKOHOH ZUR HERSTELLUNG VON FORMKÖRPERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a moulded body, according to which, in step i), a layer of a sinter powder (SP) containing at least one multivalent alcohol, inter alia, is provided, and in step ii), the layer provided in step i) is exposed. The invention also relates to a method for producing a sinter powder (SP), and to a sinter powder (SP) that can be produced according to said method. The invention further relates to the use of the sinter powder (SP) in a sintering method, and to moulded bodies that can be obtained according to the claimed method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, wobei in Schritt i) eine Schicht eines Sinterpulvers (SP), das unter anderem mindestens einen mehrwertigen Alkohol enthält, bereitgestellt wird und in Schritt ii) die in Schritt i) bereitgestellte Schicht belichtet wird. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Sinterpulvers (SP) sowie ein Sinterpulver (SP) erhältlich nach diesem Verfahren. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des Sinterpulvers (SP) in einem Sinterverfahren sowie Formkörper, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.



WO 2020/002352 A1

Sinterpulver enthaltend einen mehrwertigen Alkohol zur Herstellung von Formkörpern

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, wobei in Schritt i) eine Schicht eines Sinterpulvers (SP), das unter anderem mindestens einen mehrwertigen Alkohol enthält, bereitgestellt wird und in Schritt ii) die in Schritt i) bereitgestellte Schicht belichtet wird. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Sinterpulvers (SP) sowie ein
- 10 Sinterpulver (SP) erhältlich nach diesem Verfahren. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des Sinterpulvers (SP) in einem Sinterverfahren sowie Formkörper, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die schnelle Bereitstellung von Prototypen ist eine in der jüngsten Zeit häufig gestellte

15 Aufgabe. Ein Verfahren, das für dieses sogenannte „rapid prototyping“ besonders geeignet ist, ist das selektive Lasersintern (SLS). Dabei wird ein Kunststoffpulver in einer Kammer selektiv mit einem Laserstrahl belichtet. Das Pulver schmilzt auf, die geschmolzenen Partikel laufen ineinander und erstarren wieder. Wiederholtes Aufbringen von Kunststoffpulver und anschließendes Belichten mit einem Laser

20 ermöglicht die Modellierung von dreidimensionalen Formkörpern.

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

25

Das selektive Lasersintern ist für die Herstellung einer größeren Anzahl an Formkörpern häufig zu zeitintensiv, so dass zur Herstellung von größeren Mengen an Formkörpern das High-Speed Sintern (HSS) oder die sogenannte Multijet Fusion Technologie (MJF) von HP eingesetzt werden kann. Beim High-Speed Sintern wird

30 durch Aufsprühen einer infrarotabsorbierenden Tinte auf den zu versinternden Bauteilquerschnitt und anschließendes Belichten mit einem Infrarotstrahler eine höhere Verarbeitungsgeschwindigkeit, verglichen mit dem selektiven Lasersintern, erzielt.

Problematisch sowohl beim High-Speed Sintern bzw. der Multijet Fusion Technologie

35 als auch beim selektiven Lasersintern ist, dass die erhaltenen Formkörper häufig eine geringe Wärmealterungsbeständigkeit aufweisen, das heißt, die erhaltenen Formkörper zeigen nach Wärmelagerung eine geringe Zugfestigkeit sowie eine geringe Bruchdehnung.

40 Aus WO 2010/014801 A1 ist es bekannt, wärmebeständige Polyamidformkörper herzustellen, bei denen dem Polyamid mehrwertige Alkohole, wie Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Di-Trimethylolpropan, D-Mannit, D-Sorbit oder Xylit, EB17-1330PC

25. Juni 2019

2

beigemischt werden. Auch Polyamidmischungen können eingesetzt werden. Gemäß den Ausführungsbeispielen enthalten die Polyamidmischungen einen größeren Anteil eines zumindest teilaromatischen Polyamids und einen geringeren Anteil eines aliphatischen Polyamids. In WO 2011/094553 A2 werden entsprechende Polyhydroxypolymere für vergleichbare Anwendungen beschrieben.

WO 2010/014785 A1 betrifft wärmebeständige thermoplastische Artikel mit Co-Stabilisatoren. Die Artikel werden aus Polyamid-Zusammensetzungen hergestellt, die mindestens einen mehrwertigen Alkohol mit mehr als zwei Hydroxylgruppen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht (Mn) von weniger als 2000 g/mol sowie Co-Stabilisatoren enthalten, die ausgewählt sind aus sekundären Arylaminen und gehinderten Amin-Lichtstabilisatoren (HALS) sowie Gemischen davon. Zudem sind Verstärkungsmittel im Polyamidharz enthalten.

15 Keines der aufgeführten Dokumente beschreibt Anwendungen im 3D Druck.

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

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, umfassend die Schritte:

25

i) Bereitstellen einer Schicht eines Sinterpulvers (SP), das die Komponenten

- (A) mindestens ein teilkristallines Polyamid,
- (B) mindestens ein amorphes Polyamid,
- 30 (C) mindestens einen mehrwertigen Alkohol,
- (D) gegebenenfalls mindestens ein Additiv,
- (E) gegebenenfalls mindestens ein Verstärkungsmittel und
- (F) gegebenenfalls mindestens ein mineralisches Flammschutzmittel

35

enthält,

ii) Belichten der in Schritt i) bereitgestellten Schicht des Sinterpulvers (SP).

Es wurde überraschend gefunden, dass Formkörper, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden sind, eine besonders hohe Wärmealterungsbeständigkeit und in manchen Fällen eine besonders gute Wärmeformbeständigkeit aufweisen. Nach

3

Wärmelagerung zeigen diese eine hohe Zugfestigkeit sowie eine hohe Bruchdehnung gegenüber Formkörpern, die keine Komponente (C) enthalten.

Zudem ist die Rezyklierbarkeit des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Sinterpulvers (SP) auch nach thermischer Alterung hoch. Dies bedeutet, dass bei der Herstellung des Formkörpers nicht aufgeschmolzenes Sinterpulver (SP) wiederverwendet werden kann. Das Sinterpulver (SP) besitzt auch nach mehreren Lasersinterzyklen ähnlich vorteilhafte Sinterereigenschaften wie beim ersten Sinterzyklus.

10

Des Weiteren ist das erfindungsgemäße Verfahren gut als selektives Lasersinterverfahren sowie als High-Speed Sinterverfahren bzw. als Multi-Jet-Fusion Verfahren geeignet, da das erfindungsgemäß eingesetzte Sinterpulver (SP) ein breites Sinterfenster aufweist.

15

Enthält das erfindungsgemäße Sinterpulver (SP) mindestens ein Verstärkungsmittel (Komponente (E)), weisen die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper in manchen Fällen zusätzlich eine erhöhte Bruchdehnung auf gegenüber Formkörpern, die keine Komponente (E) enthalten.

20

Enthält das erfindungsgemäße Sinterpulver (SP) mindestens ein mineralisches Flammschutzmittel (Komponente (F)), weisen die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper ein besonders gutes Flammschutzniveau gemäß UL 94 auf, ohne dass die übrigen Eigenschaften der Formkörper negativ beeinflusst werden.

25

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert.

Schritt i)

30

In Schritt i) wird eine Schicht des Sinterpulvers (SP) bereitgestellt.

Die Schicht des Sinterpulvers (SP) kann nach allen dem Fachmann bekannten Methoden bereitgestellt werden. Üblicherweise wird die Schicht des Sinterpulvers (SP) in einem Bauraum auf einer Bauplattform bereitgestellt. Der Bauraum kann gegebenenfalls temperiert werden.

Der Bauraum weist beispielsweise eine Temperatur auf, die im Bereich von 1 bis 100 K (Kelvin) unterhalb der Schmelztemperatur (TM) des Sinterpulvers (SP) liegt, bevorzugt eine Temperatur, die im Bereich von 5 bis 50 K unterhalb der Schmelztemperatur (TM) des Sinterpulvers (SP) liegt, und insbesondere bevorzugt eine Temperatur, die im

40

4

Bereich von 10 bis 25 K unterhalb der Schmelztemperatur (TM) des Sinterpulvers (SP) liegt.

Der Bauraum weist beispielsweise eine Temperatur im Bereich von 150 bis 250 °C, 5 bevorzugt im Bereich von 160 bis 230 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 170 bis 210 °C auf.

Das Bereitstellen der Schicht des Sinterpulvers (SP) kann nach allen dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Beispielsweise wird die Schicht des Sinterpulvers (SP) 10 durch eine Rakel oder eine Walze in der zu erzielenden Dicke in dem Bauraum bereitgestellt.

Die Dicke der Schicht des Sinterpulvers (SP), die in Schritt i) bereitgestellt wird, kann beliebig sein. Beispielsweise liegt sie im Bereich von 50 bis 300 µm, bevorzugt im 15 Bereich von 70 bis 200 µm und insbesondere bevorzugt im Bereich von 90 bis 150 µm.

Sinterpulver (SP)

Erfindungsgemäß enthält das Sinterpulver (SP) als Komponente (A) mindestens ein 20 teilkristallines Polyamid, als Komponente (B) mindestens ein amorphes Polyamid und als Komponente (C) mindestens einen mehrwertigen Alkohol, gegebenenfalls als Komponente (D) mindestens ein Additiv, gegebenenfalls als Komponente (E) mindestens ein Verstärkungsmittel und gegebenenfalls als Komponente (F) mindestens ein mineralisches Flammschutzmittel.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Sinterpulver, welches die Komponenten

- (A) mindestens ein teilkristallines Polyamid,
- 30 (B) mindestens ein amorphes Polyamid,
- (C) mindestens einen mehrwertigen Alkohol,
- (D) gegebenenfalls mindestens ein Additiv,
- (E) gegebenenfalls mindestens ein Verstärkungsmittel und
- (F) gegebenenfalls mindestens ein mineralisches Flammschutzmittel

35

enthält.

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

5

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

- 5 Dementsprechend werden auch die Begriffe „Komponente (C)“ und „mindestens ein mehrwertiger Alkohol“, „Komponente (D)“ und „mindestens ein Additiv“, „Komponente (E)“ und „mindestens ein Verstärkungsmittel“ und „Komponente (F)“ und „mindestens ein mineralisches Flammenschutzmittel“ im Rahmen der vorliegenden Erfindung synonym gebraucht und besitzen die gleiche Bedeutung.

10

Das Sinterpulver (SP) kann die Komponenten (A), (B) und (C) sowie gegebenenfalls (D), (E) und (F) in beliebigen Mengen enthalten.

- Beispielsweise enthält das Sinterpulver (SP) im Bereich von 35 bis 96,95 Gew.-% der
15 Komponente (A), im Bereich von 3 bis 45 Gew.-% der Komponente (B), im Bereich von 0,05 bis 20 Gew.-% der Komponente (C), im Bereich von 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (D), im Bereich von 0 bis 44,95 Gew.-% der Komponente (E) und im Bereich von 0 bis 60 Gew.-% der Komponente (F), jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten (A), (B), (C), (D), (E) und (F), bevorzugt bezogen
20 auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP).

- Bevorzugt enthält das Sinterpulver (SP) im Bereich von 45 bis 91,6 Gew.-% der Komponente (A), im Bereich von 8 bis 40 Gew.-% der Komponente (B), im Bereich von 0,1 bis 12,5 Gew.-% der Komponente (C), im Bereich von 0,3 bis 2,5 Gew.-% der
25 Komponente (D), im Bereich von 0 bis 40 Gew.-% der Komponente (E) und im Bereich von 0 bis 50 Gew.-% der Komponente (F), jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten (A), (B), (C), (D), (E) und (F), bevorzugt bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP).

- 30 Am meisten bevorzugt enthält das Sinterpulver (SP) im Bereich von 53 bis 89,6 Gew.-% der Komponente (A), im Bereich von 10 bis 35 Gew.-% der Komponente (B), im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% der Komponente (C), im Bereich von 0,3 bis 2 Gew.-% der Komponente (D), im Bereich von 0 bis 40 Gew.-% der Komponente (E) und im Bereich von 0 bis 40 Gew.-% der Komponente (F), jeweils bezogen auf die Summe der
35 Gewichtsprozent der Komponenten (A), (B), (C), (D), (E) und (F), bevorzugt bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP).

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem das Sinterpulver (SP) im Bereich von 35 bis 96,95 Gew.-% der Komponente (A), im Bereich
40 von 3 bis 45 Gew.-% der Komponente (B), im Bereich von 0,05 bis 20 Gew.-% der Komponente (C), im Bereich von 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (D), im Bereich von 0 bis 44,95 Gew.-% der Komponente (E) und im Bereich von 0 bis 60 Gew.-% der

6

Komponente (F) enthält, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP).

Die Gewichtsprozente der Komponenten (A), (B) und (C) sowie gegebenenfalls der 5 Komponenten (D), (E) und (F) addieren sich üblicherweise zu 100 Gew.-%.

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

Das erfindungsgemäße Sinterpulver (SP) weist beispielsweise

einen D10-Wert im Bereich von 10 bis 60 μm ,
15 einen D50-Wert im Bereich von 25 bis 90 μm und
einen D90-Wert im Bereich von 50 bis 150 μm auf.

Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Sinterpulver (SP)

20 einen D10-Wert im Bereich von 20 bis 50 μm ,
einen D50-Wert im Bereich von 40 bis 80 μm und
einen D90-Wert im Bereich von 80 bis 125 μm auf.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem das 25 Sinterpulver (SP)

einen D10-Wert im Bereich von 10 bis 60 μm ,
einen D50-Wert im Bereich von 25 bis 90 μm und
einen D90-Wert im Bereich von 50 bis 150 μm

30 aufweist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Sinterpulver (SP), das eine 35 mittlere Partikelgröße (D_{50} -Wert) im Bereich von 40 bis 80 μm aufweist

Unter dem "D10-Wert" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Partikelgröße verstanden, bei der 10 Vol.-% der Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel kleiner oder gleich dem D10-Wert sind und 90 Vol.-% der Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel größer als der D10-Wert sind. In Analogie dazu wird 40 unter dem "D50-Wert" die Partikelgröße verstanden, bei der 50 Vol.-% der Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel kleiner oder gleich dem D50-Wert sind und 50 Vol.-% der Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel größer als

7

der D50-Wert sind. Entsprechend wird unter dem "D90-Wert" die Partikelgröße verstanden, bei der 90 Vol.-% der Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel kleiner oder gleich dem D90-Wert sind und 10 Vol.-% der Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel größer als der D90-Wert sind.

5

Zur Ermittlung der Partikelgrößen wird das Sinterpulver (SP) trocken mittels Druckluft oder in einem Lösungsmittel, wie beispielsweise Wasser oder Ethanol, suspendiert und diese Suspension vermessen. Die Bestimmung des D10-, D50- und D90-Wertes erfolgt mittels Laserbeugung unter Verwendung eines Master Sizers 3000 der Firma Malvern.

10 Die Auswertung erfolgt mittels Fraunhofer-Beugung.

Das Sinterpulver (SP) weist üblicherweise eine Schmelztemperatur (T_M) im Bereich von 160 bis 280 °C auf. Bevorzugt liegt die Schmelztemperatur (T_M) des Sinterpulvers (SP) im Bereich von 170 bis 270 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 175

15 bis 265 °C.

Die Schmelztemperatur (T_M) wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung bestimmt mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK; Differential Scanning Calorimetry, DSC). Es werden üblicherweise ein Heizlauf (H) und ein Kühllauf (K), jeweils mit einer

20 Heizrate bzw. Kühlrate von 20 K/min, gemessen. Dabei wird ein DSC-Diagramm, wie es in Figur 1 beispielhaft gezeigt ist, erhalten. Unter der Schmelztemperatur (T_M) wird dann die Temperatur verstanden, bei der der Aufschmelzpeak des Heizlaufs (H) des DSC-Diagramms ein Maximum aufweist.

25 Das Sinterpulver (SP) weist außerdem üblicherweise eine Kristallisationstemperatur (T_C) im Bereich von 120 bis 250 °C auf. Bevorzugt liegt die Kristallisationstemperatur (T_C) des Sinterpulvers (SP) im Bereich von 130 bis 240 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 140 bis 235 °C.

30 Die Kristallisationstemperatur (T_C) wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK; Differential Scanning Calorimetry, DSC) bestimmt. Dabei werden üblicherweise ein Heizlauf (H) und ein Kühllauf (K), jeweils mit einer Heizrate und einer Kühlrate von 20 K/min, gemessen. Dabei wird ein DSC-Diagramm, wie es in der Figur 1 beispielhaft gezeigt ist, erhalten. Die

35 Kristallisationstemperatur (T_C) ist dann die Temperatur am Minimum des Kristallisationspeaks der DSC-Kurve.

Das Sinterpulver (SP) weist außerdem üblicherweise ein Sinterfenster (W_{SP}) auf. Das Sinterfenster (W_{SP}) ist, wie nachfolgend beschrieben, die Differenz zwischen der

40 Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) und der Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset}). Die Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) und die

8

Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset}) werden wie nachfolgend beschrieben bestimmt.

Das Sinterfenster (W_{SP}) des Sinterpulvers (SP) liegt beispielsweise im Bereich von 10 bis 40 K (Kelvin), besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 35 K und insbesondere bevorzugt im Bereich von 18 bis 30 K.

Das Sinterpulver (SP) kann nach allen dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden. Beispielsweise wird das Sinterpulver durch Vermahlen oder durch Fällung hergestellt.

Wird das Sinterpulver durch Fällung hergestellt, so werden üblicherweise zunächst ein Polyamid sowie gegebenenfalls Zusatzstoffe und/oder Additive mit einem Lösungsmittel gemischt und das Polyamid gegebenenfalls unter Erwärmen in dem Lösungsmittel unter Erhalt einer Polyamid-Lösung gelöst. Die Fällung des Sinterpulvers erfolgt anschließend beispielsweise dadurch, dass die Polyamid-Lösung abgekühlt wird, das Lösungsmittel aus der Polyamid-Lösung abdestilliert wird oder ein Fällungsmittel zu der Polyamid-Lösung gegeben wird.

Das Vermahlen kann nach allen dem Fachmann bekannten Methoden durchgeführt werden, beispielsweise werden die Komponenten (A), (B) und (C) sowie gegebenenfalls (D), (E) und (F) in eine Mühle gegeben und darin vermahlen.

Als Mühle eignen sich alle dem Fachmann bekannten Mühlen, beispielsweise Sichertermühlen, Gegenstrahlmühlen, Hammermühlen, Kugelmühlen, Schwingmühlen oder Rotormühlen wie Stiftmühlen und Wirbelstrommühlen.

Das Mahlen in der Mühle kann ebenfalls nach allen dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Beispielsweise kann die Mahlung unter Inertgas stattfinden und/oder unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff. Die Kühlung mit flüssigem Stickstoff ist bevorzugt. Die Temperatur bei der Mahlung ist beliebig, bevorzugt wird die Mahlung bei Temperaturen von flüssigem Stickstoff durchgeführt, beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von -210 bis -195 °C. Die Temperatur der Komponenten beim Vermahlen liegt dann beispielsweise im Bereich von -40 bis -30°C.

Bevorzugt werden zunächst die Komponenten miteinander gemischt und anschließend gemahlen. Das Verfahren zur Herstellung des Sinterpulvers (SP) umfasst dann vorzugsweise die Schritte

a) Mischen der Komponenten

(A) mindestens ein teilkristallines Polyamid,

9

- (B) mindestens ein amorphes Polyamid,
(C) mindestens einen mehrwertigen Alkohol,
(D) gegebenenfalls mindestens ein Additiv,
(E) gegebenenfalls mindestens ein Verstärkungsmittel und
5 (F) gegebenenfalls mindestens ein mineralisches Flammschutzmittel,

b) Mahlen der in Schritt a) erhaltenen Mischung unter Erhalt des Sinterpulvers (SP).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung
10 eines Sinterpulvers (SP), umfassend die Schritte

a) Bereitstellen der Komponenten

- (A) mindestens ein teilkristallines Polyamid,
15 (B) mindestens ein amorphes Polyamid,
(C) mindestens einen mehrwertigen Alkohol,
(D) gegebenenfalls mindestens ein Additiv,
(E) gegebenenfalls mindestens ein Verstärkungsmittel und
(F) gegebenenfalls mindestens ein mineralisches Flammschutzmittel,

20

b) Mahlen der in Schritt a) erhaltenen Mischung unter Erhalt des Sinterpulvers (SP).

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Verfahren zur Herstellung des
Sinterpulvers (SP) die folgenden Schritte:

25

ai) Bereitstellen der Komponenten

- (A) mindestens ein teilkristallines Polyamid,
(B) mindestens ein amorphes Polyamid,
30 (C) mindestens einen mehrwertigen Alkohol,
(D) gegebenenfalls mindestens ein Additiv,
(E) gegebenenfalls mindestens ein Verstärkungsmittel und
(F) gegebenenfalls mindestens ein mineralisches Flammschutzmittel,

35 bi) Mahlen der in Schritt ai) erhaltenen Mischung unter Erhalt eines
Polyamidpulvers,

bii) Mischen des in Schritt bi) erhaltenen Polyamidpulvers mit einer Rieselhilfe unter
Erhalt des Sinterpulvers (SP).

40

10

Geeignete Rieselhilfen sind beispielsweise Kieselsäuren oder Aluminiumoxide. Als Rieselhilfe bevorzugt ist Aluminiumoxid. Ein geeignetes Aluminiumoxid ist beispielsweise Aeroxide® Alu C der Firma Evonik.

- 5 Für den Fall, dass das Sinterpulver (SP) eine Rieselhilfe enthält, wird diese bevorzugt in Verfahrensschritt bii) zugegeben. Das Sinterpulver (SP) enthält in einer Ausführungsform 0,1 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 0,8 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,3 bis 0,6 Gew.-% Rieselhilfe, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP) und der Rieselhilfe.

10

Verfahren zur Compoundierung (zum Mischen) in Schritt a) sind dem Fachmann als solche bekannt. Beispielsweise kann das Mischen in einem Extruder erfolgen, insbesondere bevorzugt in einem Doppelschneckenextruder.

- 15 Für das Mahlen in Schritt b) gelten die zuvor beschriebenen Ausführungen und Bevorzugungen im Hinblick auf das Mahlen entsprechend.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch das Sinterpulver (SP), erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

20

Falls das Sinterpulver (SP) die Komponente (F) enthält, ist die Komponente (F) mit der Komponente (A) und/oder der Komponente (B) beschichtet.

- Die Komponente (F) ist insbesondere dann mit der Komponente (A) und/oder der
25 Komponente (B) beschichtet, wenn zur Herstellung des Sinterpulvers (SP) die Komponenten (A), (B), (C) und (F) sowie gegebenenfalls (D) und (E) zunächst miteinander vermischt (compoundiert) werden, bevorzugt wenn das Sinterpulver (SP) hergestellt wird durch das vorstehend beschriebene Verfahren, umfassend die Schritte a) und b).

30

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Sinterpulver (SP) als Gemisch vor. Anders ausgedrückt, liegen in dieser Ausführungsform die Komponenten (A), (B), (C) und (F) sowie gegebenenfalls (D) und (E) nebeneinander vor und die Komponente (F) ist nicht mit der Komponente (A) und/oder der

- 35 Komponente (B) beschichtet.

Selbstverständlich ist es auch möglich, dass ein Teil der Komponente (F) mit der Komponente (A) und/oder der Komponente (B) beschichtet ist und dass ein anderer Teil der Komponente (F) nicht mit der Komponente (A) und/oder der Komponente (B)

- 40 beschichtet ist.

Komponente (A)

Erfindungsgemäß ist die Komponente (A) mindestens ein teilkristallines Polyamid.

- 5 „Mindestens ein teilkristallines Polyamid“ bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl genau ein teilkristallines Polyamid als auch eine Mischung aus zwei oder mehreren teilkristallinen Polyamiden.

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

15 Das erfindungsgemäße mindestens eine teilkristalline Polyamid (A) weist also üblicherweise eine Schmelzenthalpie $\Delta H_{2(A)}$ von größer als 45 J/g, bevorzugt von größer als 50 J/g und insbesondere bevorzugt von größer als 55 J/g auf, jeweils gemessen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry; DSC) gemäß ISO 11357-4:2014.

20

Das erfindungsgemäße mindestens eine teilkristalline Polyamid (A) weist üblicherweise eine Schmelzenthalpie $\Delta H_{2(A)}$ von weniger als 200 J/g, bevorzugt von weniger als 150 J/g und insbesondere bevorzugt von weniger als 100 J/g auf, jeweils gemessen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry; DSC) gemäß ISO
25 11357-4:2014.

Geeignete teilkristalline Polyamide (A) weisen im Allgemeinen eine Viskositätszahl (VZ(A)) im Bereich von 90 bis 350 ml/g, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 275 ml/g und insbesondere bevorzugt im Bereich von 110 bis 250 ml/g auf, bestimmt in einer 0,5
30 Gew.-%igen Lösung von 96 Gew.-%iger Schwefelsäure bei 25 °C, gemessen gemäß ISO 307:2013-8.

Die erfindungsgemäße Komponente (A) weist üblicherweise eine Schmelztemperatur ($T_{M(A)}$) auf. Bevorzugt liegt die Schmelztemperatur ($T_{M(A)}$) der Komponente (A) im
35 Bereich von 160 bis 280 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 170 bis 270 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 175 bis 265 °C, bestimmt nach ISO 11357-3:2014.

Geeignete Komponenten (A) weisen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht ($M_{W(A)}$) im
40 Bereich von 500 bis 2 000 000 g/mol auf, bevorzugt im Bereich von 10 000 bis 90 000 g/mol und insbesondere bevorzugt im Bereich von 20 000 bis 70 000 g/mol. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht ($M_{W(A)}$) wird bestimmt mittels SEC-MALLS (Size

12

Exclusion Chromatography-Multi-Angle Laser Light Scattering) nach Chi-san Wu „Handbook of size exclusion chromatography and related techniques“, Seite 19.

Als das mindestens eine teilkristalline Polyamid (A) sind beispielsweise teilkristalline
5 Polyamide (A) geeignet, die sich von Lactamen mit 4 bis 12 Ringgliedern ableiten. Weiterhin sind teilkristalline Polyamide (A) geeignet, die durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden. Als mindestens ein teilkristallines Polyamid (A), das sich von Lactam ableitet, sind beispielhaft Polyamide erwähnt, die sich von Polycaprolactam, Polycapryllactam und/oder Polyaurinlactam ableiten.

10

Für den Fall, dass mindestens ein teilkristallines Polyamid (A) eingesetzt wird, das aus Dicarbonsäuren und Diaminen erhältlich ist, können als Dicarbonsäuren Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Darüber hinaus sind aromatische Dicarbonsäuren geeignet.

15

Beispielhaft seien hier Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure als Dicarbonsäuren genannt.

Als Diamine eignen sich beispielsweise Alkandiamine mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen
20 sowie aromatische oder zyklische Diamine, wie beispielsweise m-Xylylendiamin, Di-(4-Aminophenyl)Methan, Di-(4-Aminocyclohexyl)-Methan, 2,2-Di-(4-aminophenyl)-Propan oder 2,2-Di-(4-Aminocyclohexyl)-Propan.

Bevorzugt als Komponente (A) sind Polycaprolactam (Polyamid 6) sowie Copolyamid
25 6/66 (Polyamid 6/6.6). Copolyamid 6/66 weist vorzugsweise einen Anteil von 5 bis 95 Gew.-% an Caprolactameinheiten auf, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolyamids 6/66.

Weiterhin als mindestens ein teilkristallines Polyamid (P) geeignet sind Polyamide, die
30 durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorstehend und nachstehend genannten Monomere erhältlich sind oder Mischungen mehrerer Polyamide, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist. Besonders bevorzugt sind Mischungen von Polyamid 6 mit anderen Polyamiden, insbesondere Copolyamid 6/66. Weiterhin bevorzugt als Komponente (A) sind Polyamid 66 und Polyamid 6.10.

35

Die nachfolgende, nicht abschließende Aufstellung enthält die vorstehend genannten sowie weitere geeignete teilkristalline Polyamide (A) sowie die enthaltenen Monomere.

AB-Polymere:

40

PA 4 Pyrrolidon

PA 6 ϵ -Caprolactam

13

	PA 7	Enantholactam
	PA 8	Capryllactam
	PA 9	9-Aminopelargonsäure
	P 11	11-Aminoundecansäure
5	P 12	Laurinlactam

AA/BB-Polymere:

	PA 46	Tetramethylendiamin, Adipinsäure
10	PA 66	Hexamethylendiamin, Adipinsäure
	PA 69	Hexamethylendiamin, Azelainsäure
	PA 610	Hexamethylendiamin, Sebacinsäure
	PA 612	Hexamethylendiamin, Decandicarbonsäure
	PA 613	Hexamethylendiamin, Undecandicarbonsäure
15	PA 1212	1,12-Dodecandiamin, Decandicarbonsäure
	PA 1313	1,13-Diaminotridecan, Undecandicarbonsäure
	PA 6T	Hexamethylendiamin, Terephthalsäure
	PA MXD6	m-Xylylendiamin, Adipinsäure
	PA 6/66	(siehe PA 6 und PA 66)
20	PA 6/12	(siehe PA 6 und PA 12)
	PA 6/6.36	ϵ -Caprolactam, Hexamethylendiamin, C36-Dimersäure
	PA 6T/6	(siehe PA 6T und PA 6)

Bevorzugt ist die Komponente (A) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus PA 4, PA 6, PA 7, PA 8, PA 9, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 69, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.13, PA 6/6.36, PA 6T/6, PA 12.12, PA 13.13, PA 6T, PA MXD6, PA 6/66, PA 6/12 und Copolyamiden aus diesen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren bei dem die Komponente (A) ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus PA 4, PA 6, PA 7, PA 8, PA 9, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 69, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.13, PA 6/6.36, PA 6T/6, PA 12.12, PA 13.13, PA 6T, PA MXD6, PA 6/66, PA 6/12 und Copolyamiden aus diesen.

Am meisten bevorzugt ist die Komponente (A) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamid 6, Polyamid 12 und Polyamid 6/66 sowie Polyamid 6.10 und Polyamid 66.

Komponente (B)

40

Die Komponente (B) ist mindestens ein amorphes Polyamid.

„Mindestens ein amorphes Polyamid“ bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl genau ein amorphes Polyamid als auch eine Mischung aus zwei oder mehreren amorphen Polyamiden.

- 5 „Amorph“ bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass das Polyamid bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry; DSC), gemessen gemäß ISO 11357, keinen Schmelzpunkt aufweist.

„Kein Schmelzpunkt“ bedeutet, dass die Schmelzenthalpie des amorphen Polyamids
10 $\Delta H_{2(B)}$ kleiner als 10 J/g, bevorzugt kleiner als 8 J/g und insbesondere bevorzugt kleiner als 5 J/g ist, jeweils gemessen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK; Differential Scanning Calorimetry, DSC) gemäß ISO 11357-4: 2014.

Das erfindungsgemäße mindestens eine amorphe Polyamid (B) weist also
15 üblicherweise eine Schmelzenthalpie $\Delta H_{2(B)}$ von kleiner als 10 J/g, bevorzugt von kleiner als 8 J/g und insbesondere bevorzugt von kleiner als 5 J/g auf, jeweils gemessen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK; Differential Scanning Calorimetry, DSC) gemäß ISO 11357-4: 2014.

20 Geeignete amorphe Polyamide weisen im Allgemeinen eine Viskositätszahl ($VZ_{(B)}$) im Bereich von 60 bis 200 ml/g, bevorzugt im Bereich von 70 bis 150 ml/g und insbesondere bevorzugt im Bereich von 75 bis 125 ml/g auf, bestimmt in einer 0,5 Gew.-%igen Lösung der Komponente (B) in 96 Gew.-%iger Schwefelsäure bei 25 °C gemäß ISO 307: 2013-08.

25 Die erfindungsgemäße Komponente (B) weist üblicherweise eine Glasübergangstemperatur ($T_{G(B)}$) auf, wobei die Glasübergangstemperatur ($T_{G(B)}$) üblicherweise im Bereich von 100 bis 180 °C, bevorzugt im Bereich von 110 bis 160 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 120 bis 155 °C liegt, bestimmt mittels ISO
30 11357-2: 2014.

Geeignete Komponenten (B) weisen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht ($MW(B)$) im Bereich von 5000 bis 35000 g/mol auf, bevorzugt im Bereich von 10000 bis 30000 g/mol und insbesondere bevorzugt im Bereich von 15000 bis 25000 g/mol. Das
35 gewichtsmittlere Molekulargewicht wird bestimmt mittels SEC-MALLS (*Size Exclusion Chromatography Multi-Angle Laser Light Scattering*) nach Chi-San Wu, „*Handbook of Size Exclusion Chromatography and the Related Techniques*“, Seite 19.

Bevorzugt ist die Komponente (B) ein amorphes teilaromatisches Polyamid. Derartige
40 amorphe teilaromatische Polyamide sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus PA6I/6T, PA 6I und PA 6/3T.

15

Die Komponente (B) ist daher bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus PA6I/6T, PA 6I, PA 6/3T.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem die Komponente (B) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus PA 6I/6T, PA 6I und PA 6/3T.

Wenn als Komponente (B) Polyamid 6I/6T eingesetzt wird, kann dieses beliebige Anteile an 6I- und an 6T-Baueinheiten enthalten. Bevorzugt liegt das molare Verhältnis
10 von 6I-Baueinheiten zu 6T-Baueinheiten im Bereich von 1 zu 1 bis 3 zu 1, besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 zu 1 bis 2,5 zu 1 und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1,8 zu 1 bis 2,3 zu 1.

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

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

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

Zur Bestimmung der Aminoendgruppenkonzentration (AEG) wird 1 g der Komponente (B) in 30 ml eines Phenol/Methanol-Gemischs (Volumenverhältnis Phenol : Methanol
35 75:25) gelöst und anschließend mit 0,2 N Salzsäure in Wasser potentiometrisch titriert.

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

16

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

- 5 Vorzugsweise enthält die Komponente (B) mindestens 3 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 8 Gew.-%, PA 6I/6T, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (B).

- Weiterhin enthält die Komponente (B) vorzugsweise höchstens 40 Gew.-%, mehr
10 bevorzugt höchstens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 25 Gew.-%, PA 6I/6T, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (B).

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem die Komponente (B) mindestens 3 Gew.-% PA 6I/6T enthält, bezogen auf das
15 Gesamtgewicht der Komponente (B).

Komponente (C)

- Erfindungsgemäß ist die Komponente (C) mindestens ein mehrwertiger Alkohol.
20

„Mindestens ein mehrwertiger Alkohol“ bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl genau ein mehrwertiger Alkohol als auch eine Mischung aus zwei oder mehreren mehrwertigen Alkoholen.

- 25 „Mehrwertig“ bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass der Alkohol mindestens zwei Hydroxylgruppen im Molekül aufweist.

- Der erfindungsgemäße mindestens eine mehrwertige Alkohol weist also mindestens zwei Hydroxylgruppen im Molekül auf.
30

- Vorzugsweise weist der mindestens eine mehrwertige Alkohol ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von weniger als 2000 g/mol auf. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) wird bestimmt mittels SEC-MALLS (Size Exclusion Chromatography-Multi-Angle Laser Light Scattering) nach Chi-san Wu „Handbook of
35 size exclusion chromatography and related techniques“, Seite 19.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem die Komponente (C) ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von weniger als 2000 g/mol aufweist.
40

Der erfindungsgemäße mindestens eine mehrwertige Alkohol kann ausgewählt sein aus aliphatischen Verbindungen mit mehr als zwei Hydroxylgruppen, aliphatisch-

cycloaliphatischen Verbindungen mit mehr als zwei Hydroxylgruppen, cycloaliphatischen Verbindungen mit mehr als zwei Hydroxylgruppen, aromatischen Verbindungen mit mehr als zwei Hydroxylgruppen und Sacchariden.

5 Enthält der mehrwertige Alkohol eine aliphatische Kette, kann diese Kette nicht nur Kohlenstoffatome enthalten, sondern auch ein oder mehrere Heteroatome, die beispielsweise aus Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatomen ausgewählt sein können.

10 Enthält der mehrwertige Alkohol einen cycloaliphatischen Ring, kann dieser Ring monocyclisch, Teil eines bicyclischen oder polycyclischen Ringsystems, carbocyclisch oder heterocyclisch sein.

Enthält der mehrwertige Alkohol einen heterocyclischen Ring, kann dieser Ring
15 monocyclisch oder Teil eines bicyclischen oder polyzyklischen Ringsystems sein. Der heterocyclische Ring kann auch ein oder mehrere Heteroatome enthalten, die beispielsweise aus Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatomen ausgewählt sein können.

20 Der erfindungsgemäße mindestens eine mehrwertige Alkohol kann zusätzlich einen oder mehrere Substituenten enthalten, wie Ether-, Carbonsäure-, Carbonsäureamid- oder Carbonsäureestergruppen.

Beispielsweise ist die Komponente (C) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
25 Glycerin, Trimethylolpropan, 2,3-Di-(2'-Hydroxyethyl)-cyclohexan-1-ol, Hexan-1,2,6-triol, 1,1,1-Tris-(Hydroxymethyl)-ethan, 3-(2'-Hydroxyethoxy)-propan-1,2-diol, 3-(2'-Hydroxypropoxy)-propan-1,2-diol, 2-(2'-Hydroxyethoxy)-hexan-1,2-diol, 6-(2'-Hydroxypropoxy)-hexan-1,2-diol, 1,1,1-Tris-[(2'-Hydroxyethoxy)-methyl]-ethan, 1,1,1-Tris-[(2'-Hydroxypropoxy)-methyl]-propan, 1,1,1-Tris-(4'-Hydroxyphenyl)-ethan, 1,1,1-
30 Tris-(Hydroxyphenyl)-propan, 1,1,3-Tris-(Dihydroxy-3-methylphenyl)-propan, 1,1,4-Tris-(Dihydroxyphenyl)-butan, 1,1,5-Tris-(Hydroxyphenyl)-3-methylpentan, Di-Trimethylolpropan, Trimethylolpropanethoxylate, Trimethylolpropanpropoxylate, Pentaerythritol, Di-Pentaerythritol, Tri-Pentaerythritol Cyclodextrine, D-Mannose, Glucose, Galactose, Sucrose, Fructose, Xylose, Arabinose, D-Manitol, D-Sorbitol, D-Arabitol, L-Arabitol,
35 Xylitol, Idit, Talit, Allit, Altrit, Gulit, Erythritol, Threit und D-Gulonsäure- γ -lacton.

Bevorzugt umfasst die Komponente (C) mehrwertige Alkohole mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, wobei die Hydroxylgruppen an Kohlenstoffatome gebunden sind, die durch mindestens ein Atom voneinander getrennt sind. Besonders bevorzugt umfasst
40 die Komponente (C) mehrwertige Alkohole mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, wobei die Hydroxylgruppen an Kohlenstoffatome gebunden sind, die durch ein einzelnes Kohlenstoffatom voneinander getrennt sind.

Vorzugsweise ist die Komponente (C) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pentaerythritol Di-Pentaerythritol, Tri-Pentaerythritol, Di-Trimethylolpropan, D-Manitol, D-Sorbitol und Xylitol, am meisten bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Di-
5 Pentaerythritol und/oder Tri-Pentaerythritol, insbesondere bevorzugt ist die Komponente (C) Di-Pentaerythritol.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem die Komponente (C) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Glycerin,
10 Trimethylolpropan, 2,3-Di-(2'-Hydroxyethyl)-cyclohexan-1-ol, Hexan-1,2,6-triol, 1,1,1-Tris-(Hydroxymethyl)-ethan, 3-(2'-Hydroxyethoxy)-propan-1,2-diol, 3-(2'-Hydroxypropoxy)-propan-1,2-diol, 2-(2'-Hydroxyethoxy)-hexan-1,2-diol, 6-(2'-Hydroxypropoxy)-hexan-1,2-diol, 1,1,1-Tris-[(2'-Hydroxyethoxy)-methyl]-ethan, 1,1,1-Tris-[(2'-Hydroxypropoxy)-methyl]-propan, 1,1,1-Tris-(4'-Hydroxyphenyl)-ethan, 1,1,1-
15 Tris-(Hydroxyphenyl)-propan, 1,1,3-Tris-(Dihydroxy-3-methylphenyl)-propan, 1,1,4-Tris-(Dihydroxyphenyl)-butan, 1,1,5-Tris-(Hydroxyphenyl)-3-methylpentan, Di-Trimethylolpropan, Trimethylolpropanethoxylate, Trimethylolpropanpropoxylate, Pentaerythritol, Di-Pentaerythritol, Tri-Pentaerythritol Cyclodextrine, D-Mannose, Glucose, Galactose, Sucrose, Fructose, Xylose, Arabinose, D-Manitol, D-Sorbitol, D-Arabitol, L-Arabitol,
20 Xylitol, Idit, Talit, Allit, Altrit, Gultit, Erythritol, Threit und D-Gulonsäure- γ -lacton.

Komponente (D)

Die Komponente (D) ist mindestens ein Additiv.

25

„Mindestens ein Additiv“ bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl genau ein Additiv als auch eine Mischung aus zwei oder mehreren Additiven.

Additive als solche sind dem Fachmann bekannt. Beispielsweise ist das mindestens
30 eine Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Antinukleierungsmitteln, Stabilisatoren, leitfähigen Additiven, Endgruppenfunktionalisierern, Farbstoffen und Farbpigmenten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem die
35 Komponente (D) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Antinukleierungsmitteln, Stabilisatoren, leitfähigen Additiven, Endgruppenfunktionalisierern, Farbstoffen und Farbpigmenten.

Ein geeignetes Antinukleierungsmittel ist beispielsweise Lithiumchlorid. Geeignete
40 Stabilisatoren sind beispielsweise Phenole, Phosphite und Kupferstabilisatoren. Geeignete leitfähige Additive sind Kohlenstofffasern, Metalle, Edelstahlfasern, Carbonnanotubes und Ruß. Geeignete Endgruppenfunktionalisierer sind

beispielsweise Terephthalsäure, Adipinsäure und Propionsäure. Geeignete Farbstoffe und Farbpigmente sind beispielsweise Ruß und Eisenchromoxide.

Enthält das Sinterpulver die Komponente (D), so enthält es mindestens 0,2 Gew.-%
5 der Komponente (D), bevorzugt mindestens 0,3 Gew.-% der Komponente (D), bezogen auf die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten (A), (B), (C), (D), (E) und (F), bevorzugt bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP).

Komponente (E)

10

Erfindungsgemäß ist die Komponente (E) mindestens ein Verstärkungsmittel.

„Mindestens ein Verstärkungsmittel“ bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung
sowohl genau ein Verstärkungsmittel als auch eine Mischung aus zwei oder mehreren
15 Verstärkungsmitteln.

Unter einem Verstärkungsmittel wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein
Material verstanden, das die mechanischen Eigenschaften von mit dem
erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörpern verbessert gegenüber
20 Formkörpern, die das Verstärkungsmittel nicht enthalten.

Verstärkungsmittel als solche sind dem Fachmann bekannt. Die Komponente (E) kann
beispielsweise kugelförmig, plättchenförmig oder faserförmig sein.

25 Bevorzugt ist das mindestens eine Verstärkungsmittel plättchenförmig oder
faserförmig.

Unter einem „faserförmigen Verstärkungsmittel“ wird ein Verstärkungsmittel
verstanden, bei dem das Verhältnis von Länge des faserförmigen Verstärkungsmittels
30 zum Durchmesser des faserförmigen Verstärkungsmittels im Bereich von 2 : 1 bis
40 : 1 liegt, bevorzugt im Bereich von 3 : 1 bis 30 : 1 und insbesondere bevorzugt im
Bereich von 5 : 1 bis 20 : 1, wobei die Länge des faserförmigen Verstärkungsmittels
und der Durchmesser des faserförmigen Verstärkungsmittels bestimmt werden durch
Mikroskopie mittels Bildauswertung an Proben nach Veraschung, wobei mindestens
35 70 000 Teile des faserförmigen Verstärkungsmittels nach Veraschung ausgewertet
werden.

Die Länge des faserförmigen Verstärkungsmittels liegt dann üblicherweise im Bereich
von 5 bis 1000 µm, bevorzugt im Bereich von 10 bis 600 µm und insbesondere
40 bevorzugt im Bereich von 20 bis 500 µm, bestimmt mittels Mikroskopie mit
Bildauswertung nach Veraschung.

20

Der Durchmesser liegt dann beispielsweise im Bereich von 1 bis 30 μm , bevorzugt im Bereich von 2 bis 20 μm und insbesondere bevorzugt im Bereich von 5 bis 15 μm , bestimmt mittels Mikroskopie mit Bildauswertung nach Veraschung.

- 5 Das mindestens eine Verstärkungsmittel ist in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform plättchenförmig. Unter „plättchenförmig“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass die Partikel des mindestens einen Verstärkungsmittels ein Verhältnis von Durchmesser zu Dicke im Bereich von 4 : 1 bis 10 : 1 aufweisen, bestimmt mittels Mikroskopie mit Bildauswertung nach Veraschung.

10

Geeignete Verstärkungsmittel sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonnanotubes, Kohlenstofffasern, Borfasern, Glasfasern, Glaskugeln, Kieselsäurefasern, Keramikfasern, Basaltfasern, Aluminiumsilikaten, Aramidfasern und Polyesterfasern.

15

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem die Komponente (E) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carbonnanotubes, Kohlenstofffasern, Borfasern, Glasfasern, Glaskugeln, Kieselsäurefasern, Keramikfasern, Basaltfasern, Aluminiumsilikaten, Aramidfasern und Polyesterfasern.

20

Bevorzugt ist das mindestens eine Verstärkungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumsilikaten, Glasfasern, Glaskugeln, Kieselsäurefasern und Kohlenstofffasern.

- 25 Besonders bevorzugt ist das mindestens eine Verstärkungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumsilikaten, Glasfasern, Glaskugeln und Kohlenstofffasern. Diese Verstärkungsmittel können zudem aminosilanfunktionalisiert sein.

- 30 Geeignete Kieselsäurefasern sind beispielsweise Wollastonit.

Geeignete Aluminiumsilikate sind dem Fachmann als solche bekannt. Als Aluminiumsilikate werden Verbindungen bezeichnet, die Al_2O_3 und SiO_2 enthalten. Strukturell ist den Aluminiumsilikaten gemeinsam, dass die Siliziumatome tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert sind und die Aluminiumatome oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert sind. Aluminiumsilikate können darüber hinaus weitere Elemente enthalten.

- 35
40 Bevorzugt als Aluminiumsilikate sind Schichtsilikate. Besonders bevorzugt sind Aluminiumsilikate sind kalzinierte Aluminiumsilikate, insbesondere bevorzugt sind kalzinierte Schichtsilikate. Das Aluminiumsilikat kann zudem aminosilanfunktionalisiert sein.

Ist das mindestens eine Verstärkungsmittel ein Aluminiumsilikat, kann das Aluminiumsilikat in beliebiger Form eingesetzt werden. Beispielsweise kann es als reines Aluminiumsilikat eingesetzt werden, ebenso ist es möglich, dass das
5 Aluminiumsilikat als Mineral eingesetzt wird. Bevorzugt wird das Aluminiumsilikat als Mineral eingesetzt. Geeignete Aluminiumsilikate sind beispielsweise Feldspate, Zeolite, Sodalith, Sillimanit, Andalusit und Kaolin. Kaolin ist als Aluminiumsilikat bevorzugt.

Kaolin gehört zu den Tongesteinen und enthält im Wesentlichen das Mineral Kaolinit.
10 Die Summenformel von Kaolinit ist $Al_2[(OH)_4/Si_2O_5]$. Kaolinit ist ein Schichtsilikat. Kaolin enthält neben Kaolinit üblicherweise noch weitere Verbindungen wie beispielsweise Titandioxid, Natriumoxide und Eisenoxide. Erfindungsgemäß bevorzugtes Kaolin enthält mindestens 98 Gew.-% Kaolinit, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kaolins.

15 Enthält das Sinterpulver die Komponente (E), so enthält es mindestens 10 Gew.-% der Komponente (E), bezogen auf die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten (A), (B), (C), (D), (E) und (F), bevorzugt bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP).

20 Komponente (F)

Erfindungsgemäß ist die Komponente (F) mindestens ein mineralisches Flammenschutzmittel.

25 „Mindestens ein mineralisches Flammenschutzmittel“ bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl genau ein mineralisches Flammenschutzmittel als auch eine Mischung aus zwei oder mehreren mineralischen Flammenschutzmitteln.

30 Unter einem mineralischen Flammenschutzmittel wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Verbindung verstanden, die die Ausbreitung von Bränden einschränkt, verlangsamt oder verhindert und welche zudem auf Basis von Mineralen ist.

Es versteht sich von selbst, dass die Komponente (F) von dem gegebenenfalls in dem
35 Sinterpulver (SP) enthaltenen mindestens einen Verstärkungsmittel verschieden ist. Ebenso ist die Komponente (F) von dem gegebenenfalls in dem Sinterpulver (SP) enthaltenen mindestens einen Additiv verschieden.

Es ist darüber hinaus bevorzugt, dass das Sinterpulver (SP) kein mineralisches
40 Flammenschutzmittel, außer der Komponente (F), enthält. Insbesondere bevorzugt enthält das Sinterpulver (SP) kein Flammenschutzmittel außer der Komponente (F).

22

Bevorzugt ist das mindestens eine mineralische Flammschutzmittel auf Basis von Aluminium und/oder Magnesium.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem die Komponente (F) auf Basis von Magnesium und/oder Aluminium ist.

Bevorzugt sind Flammschutzmittel, die bei erhöhten Temperaturen Wasser abspalten. Daher sind als mineralische Flammschutzmittel bevorzugt Aluminiumhydroxid und/oder Magnesiumhydroxid und/oder Aluminiumoxidhydroxid. Magnesiumhydroxid ist
10 besonders bevorzugt als das mindestens eine mineralische Flammschutzmittel.

Das mindestens eine mineralische Flammschutzmittel kann beispielsweise auch als Mineral eingesetzt werden. Ein geeignetes Mineral ist beispielsweise Böhmit. Böhmit hat die chemische Zusammensetzung $\text{AlO}(\text{OH})$ bzw. $\gamma\text{-ALOOH}$
15 (Aluminiumoxidhydroxid).

Aluminiumhydroxid wird auch als ATH oder Aluminiumtrihydroxid bezeichnet. Magnesiumhydroxid wird auch als MDH oder Magnesiumdihydroxid bezeichnet.

20 Die Komponente (F) weist beispielsweise einen D10-Wert im Bereich von 0,3 bis 1,2 μm , einen D50-Wert im Bereich von 1,2 bis 2 μm und einen D90-Wert im Bereich von 2 bis 5 μm auf.

Bevorzugt weist die Komponente (F) einen D10-Wert im Bereich von 0,5 bis 1 μm ,
25 einen D50-Wert im Bereich von 1,3 bis 1,8 μm und einen D90-Wert im Bereich von 2 bis 4 μm auf.

Die Bestimmung des D10-, D50- und D90-Wertes erfolgt wie vorstehend für den D10-, D50- und D90-Wert des Sinterpulvers (SP) beschrieben.

30

Die Komponente (F) kann zudem oberflächenmodifiziert sein. Beispielsweise ist die Komponente (F) aminosilanmodifiziert.

Enthält das Sinterpulver die Komponente (F), so enthält es mindestens 10 Gew.-% der
35 Komponente (F), bezogen auf die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten (A), (B), (C), (D), (E) und (F), bevorzugt bezogen auf das Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP).

Schritt ii)

40

In Schritt ii) wird die in Schritt i) bereitgestellte Schicht des Sinterpulvers (SP) belichtet.

23

Beim Belichten schmilzt zumindest ein Teil der Schicht des Sinterpulvers (SP) auf. Das aufgeschmolzene Sinterpulver (SP) fließt ineinander und bildet eine homogene Schmelze. Nach dem Belichten kühlt der aufgeschmolzene Teil der Schicht des Sinterpulvers (SP) wieder ab und die homogene Schmelze erstarrt wieder.

5

Zur Belichtung eignen sich alle dem Fachmann bekannten Methoden. Bevorzugt erfolgt das Belichten in Schritt ii) mit einer Strahlungsquelle. Die Strahlungsquelle ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Infrarotstrahlern und Lasern. Als Infrarotstrahler sind Nahinfrarot-Strahler insbesondere bevorzugt.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem das Belichten in Schritt ii) mit einer Strahlungsquelle erfolgt, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Lasern und Infrarotstrahlern.

15 Geeignete Laser sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise Faserlaser, Nd:YAG Laser (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser) oder Kohlendioxidlaser.

Wird als Strahlungsquelle beim Belichten in Schritt ii) ein Laser eingesetzt, so wird üblicherweise die in Schritt i) bereitgestellte Schicht des Sinterpulvers (SP) mit dem
20 Laserstrahl lokal und kurzzeitig belichtet. Dabei werden nur die Teile des Sinterpulvers (SP), die vom Laserstrahl belichtet worden sind, selektiv aufgeschmolzen. Wird in Schritt ii) ein Laser eingesetzt, wird das erfindungsgemäße Verfahren auch als selektives Lasersintern bezeichnet. Das selektive Lasersintern ist dem Fachmann als solches bekannt.

25

Wird als Strahlungsquelle beim Belichten in Schritt ii) ein Infrarot-Strahler, insbesondere ein Nahinfrarot-Strahler eingesetzt, so liegt die Wellenlänge, mit der die Strahlungsquelle strahlt, üblicherweise im Bereich von 780 nm bis 1000 μm , bevorzugt im Bereich von 780 nm bis 50 μm und insbesondere im Bereich von 780 nm bis 2,5
30 μm .

Beim Belichten in Schritt ii) wird dann üblicherweise die gesamte Schicht des Sinterpulvers (SP) belichtet. Damit beim Belichten nur die gewünschten Bereiche des Sinterpulvers (SP) aufschmelzen, wird üblicherweise eine Infrarot-absorbierende Tinte
35 (IR-absorbierende Tinte) auf die Bereiche aufgebracht, die aufschmelzen sollen.

Das Verfahren zur Herstellung des Formkörpers umfasst dann bevorzugt zwischen Schritt i) und Schritt ii) einen Schritt i-1), Aufbringen mindestens einer IR-absorbierenden Tinte, auf zumindest einen Teil der in Schritt i) bereitgestellten Schicht
40 des Sinterpulvers (SP).

24

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, umfassend die Schritte

- 5 i) Bereitstellen einer Schicht eines Sinterpulvers (SP), das die Komponenten
- (A) mindestens ein teilkristallines Polyamid,
 - (B) mindestens ein amorphes Polyamid,
 - (C) mindestens einen mehrwertigen Alkohol,
 - (D) gegebenenfalls mindestens ein Additiv,
 - 10 (E) gegebenenfalls mindestens ein Verstärkungsmittel und
 - (F) gegebenenfalls mindestens ein mineralisches Flammschutzmittel
- enthält,
- 15 i-1) Aufbringen mindestens einer IR-absorbierenden Tinte auf zumindest einen Teil der in Schritt i) bereitgestellten Schicht des Sinterpulvers (SP)
- ii) Belichten der in Schritt i) bereitgestellten Schicht des Sinterpulvers (SP).
- 20 Als IR-absorbierende Tinten eignen sich alle dem Fachmann bekannten IR-absorbierenden Tinten, insbesondere dem Fachmann bekannte IR-absorbierende Tinte für das High Speed Sintern.
- IR-absorbierende Tinten enthalten üblicherweise zumindest einen Absorber, der IR-
- 25 Strahlung, bevorzugt NIR-Strahlung (Nahinfrarot Strahlung) absorbiert. Beim Belichten der Schicht des Sinterpulvers (SP) in Schritt ii) wird durch die Absorption der IR-Strahlung, bevorzugt der NIR-Strahlung, durch den in der IR-absorbierenden Tinten enthaltenen IR-Absorber der Teil der Schicht des Sinterpulvers (SP), auf den die IR-absorbierende Tinte aufgebracht worden ist, selektiv erwärmt.
- 30 Die IR-absorbierende Tinte kann neben dem zumindest einen Absorber eine Trägerflüssigkeit enthalten. Geeignete Trägerflüssigkeiten sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise Öle oder Lösungsmittel.
- 35 Der zumindest eine Absorber eine Absorber kann in der Trägerflüssigkeit gelöst oder dispergiert vorliegen.
- Erfolgt die Belichtung in Schritt ii) mit einer Strahlungsquelle, die ausgewählt ist aus Infrarot-Strahlern und wird Schritt i-1) durchgeführt, dann wird das erfindungsgemäße
- 40 Verfahren auch als *High-Speed Sintering (HSS)* oder *Multijet-Fusion-Verfahren (MJF)* bezeichnet. Diese Verfahren sind dem Fachmann als solche bekannt.

25

Im Anschluss an den Schritt ii) wird die Schicht des Sinterpulvers (SP) üblicherweise um die Schichtdicke der in Schritt i) bereitgestellten Schicht des Sinterpulvers (SP) abgesenkt und eine weitere Schicht des Sinterpulvers (SP) aufgebracht. Diese wird anschließend gemäß Schritt ii) erneut belichtet.

5

Dadurch verbindet sich zum Einen die obere Schicht des Sinterpulvers (SP) mit der unteren Schicht des Sinterpulvers (SP), außerdem verbinden sich die Partikel des Sinterpulvers (SP) innerhalb der oberen Schicht durch Aufschmelzen miteinander.

- 10 Im erfindungsgemäßen Verfahren können die Schritte i) und ii) sowie gegebenenfalls i1) also wiederholt werden.

Indem das Absenken des Pulverbetts, das Aufbringen des Sinterpulvers (SP) und das Belichten und damit das Aufschmelzen des Sinterpulvers (SP) wiederholt werden,
15 werden dreidimensionale Formkörper hergestellt. Es ist möglich, Formkörper herzustellen, die beispielsweise auch Hohlräume aufweisen. Ein zusätzliches Stützmaterial ist nicht notwendig, da das nicht aufgeschmolzene Sinterpulver (SP) selbst als Stützmaterial fungiert.

- 20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Formkörper erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren von besonderer Bedeutung ist der Schmelzbereich des Sinterpulvers (SP), das sogenannte Sinterfenster (WSP) des
25 Sinterpulvers (SP).

Das Sinterfenster (WSP) des Sinterpulvers (SP) kann beispielsweise durch dynamische Differenzkalorimetrie (DDK; Differential Scanning Calorimetry, DSC) bestimmt werden.

30

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie werden die Temperatur einer Probe, im vorliegenden Fall also einer Probe des Sinterpulvers (SP), und die Temperatur einer Referenz linear mit der Zeit geändert. Dazu wird der Probe und der Referenz Wärme zugeführt bzw. aus diesen abgeführt. Es wird die Wärmemenge Q bestimmt, die
35 notwendig ist, um die Probe auf der gleichen Temperatur wie die Referenz zu halten. Als Referenzwert dient die der Referenz zugeführte bzw. abgeführte Wärmemenge Q_R .

Geht die Probe eine endotherme Phasenumwandlung ein, so muss eine zusätzliche
40 Wärmemenge Q zugeführt werden, um die Probe auf der gleichen Temperatur wie die Referenz zu halten. Findet eine exotherme Phasenumwandlung statt, so muss eine Wärmemenge Q abgeführt werden, um die Probe auf der gleichen Temperatur wie die

26

Referenz zu halten. Die Messung liefert ein DSC-Diagramm, in dem die Wärmemenge Q , die der Probe zugeführt bzw. aus dieser abgeführt wird, in Abhängigkeit von der Temperatur T aufgetragen wird.

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

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

20

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

25

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

30

Zur Bestimmung der Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) wird eine Tangente an die Basislinie des Heizlaufs (H), die bei den Temperaturen unterhalb des Aufschmelzpeaks verläuft, angelegt. Eine zweite Tangente wird an den ersten
Wendepunkt des Aufschmelzpeaks angelegt, der bei Temperaturen unterhalb der
35 Temperatur am Maximum des Aufschmelzpeaks liegt. Die beiden Tangenten werden so weit extrapoliert, dass sie sich schneiden. Die senkrechte Extrapolation des Schnittpunkts auf die Temperaturachse gibt die Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) an.

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

27

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

5

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

$$10 \quad W = T_M^{\text{onset}} - T_C^{\text{onset}} .$$

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben die Begriffe „Sinterfenster (WSP)“, „Größe des Sinterfensters (WSP)“ und „Differenz zwischen der Onset-Temperatur des Aufschmelzens (T_M^{onset}) und der Onset-Temperatur der Kristallisation (T_C^{onset})“ die

15 gleiche Bedeutung und werden synonym gebraucht.

Das erfindungsgemäße Sinterpulver (SP) eignet sich besonders gut zur Verwendung in einem Sinterverfahren.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung eines Sinterpulvers (SP), das die Komponenten

- (A) mindestens ein teilkristallines Polyamid,
- (B) mindestens ein amorphes Polyamid,
- 25 (C) mindestens einen mehrwertigen Alkohol,
- (D) gegebenenfalls mindestens ein Additiv,
- (E) gegebenenfalls mindestens ein Verstärkungsmittel und
- (F) gegebenenfalls mindestens ein mineralisches Flammenschutzmittel

30 enthält, in einem Sinterverfahren.

Formkörper

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird ein Formkörper erhalten. Der Formkörper
 35 kann direkt nach dem Erstarren des beim Belichten in Schritt ii) aufgeschmolzenen Sinterpulvers (SP) aus dem Pulverbett entnommen werden. Ebenso ist es möglich, den Formkörper erst abzukühlen und dann erst aus dem Pulverbett zu entnehmen. Gegebenenfalls anhaftende Partikel des Sinterpulvers, die nicht aufgeschmolzen worden sind, können mechanisch nach bekannten Verfahren von der Oberfläche
 40 entfernt werden. Verfahren zur Oberflächenbehandlung des Formkörpers umfassen beispielsweise das Gleitschleifen oder Gleitspanen sowie Sandstrahlen, Glaskugelstrahlen oder Mikrostrahlen.

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

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Formkörper, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die erhaltenen Formkörper enthalten üblicherweise im Bereich von 35 bis 96,95 Gew.-% der Komponente (A), im Bereich von 3 bis 45 Gew.-% der Komponente (B), im
10 Bereich von 0,05 bis 20 Gew.-% der Komponente (C), im Bereich von 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (D), im Bereich von 0 bis 44,95 Gew.-% der Komponente (E) und im Bereich von 0 bis 60 Gew.-% der Komponente (F), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers.

15 Bevorzugt enthält der Formkörper im Bereich von 45 bis 91,6 Gew.-% der Komponente (A), im Bereich von 8 bis 40 Gew.-% der Komponente (B), im Bereich von 0,1 bis 12,5 Gew.-% der Komponente (C), im Bereich von 0,3 bis 2,5 Gew.-% der Komponente (D), im Bereich von 0 bis 40 Gew.-% der Komponente (E) und im Bereich von 0 bis 50 Gew.-% der Komponente (F), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des
20 Formkörpers.

Am meisten bevorzugt enthält der Formkörper im Bereich von 53 bis 89,6 Gew.-% der Komponente (A), im Bereich von 10 bis 35 Gew.-% der Komponente (B), im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% der Komponente (C), im Bereich von 0,3 bis 2 Gew.-% der
25 Komponente (D), im Bereich von 0 bis 40 Gew.-% der Komponente (E) und im Bereich von 0 bis 40 Gew.-% der Komponente (F), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers.

Erfindungsgemäß handelt es sich bei der Komponente (A) um die Komponente (A), die
30 im Sinterpulver (SP) enthalten war. Ebenso handelt es sich bei der Komponente (B) um die Komponente (B), die im Sinterpulver (SP) enthalten war, bei der Komponente (C) um die Komponente (C), die im Sinterpulver (SP) enthalten war, bei der Komponente (D) um die Komponente (D), die im Sinterpulver (SP) enthalten war, bei der Komponente (E) um die Komponente (E), die im Sinterpulver (SP) enthalten war
35 und bei der Komponente (F) um die Komponente (F), die im Sinterpulver (SP) enthalten war.

Wenn Schritt i-1) durchgeführt worden ist, enthält der Formkörper zudem üblicherweise die IR-absorbierende Tinte.

40

Dem Fachmann ist klar, dass durch die Belichtung des Sinterpulvers (SP) die Komponenten (A), (B) und (C) sowie gegebenenfalls (D), (E) und (F) chemische

29

Reaktionen eingehen können und sich dadurch verändern können. Derartige Reaktionen sind dem Fachmann bekannt.

5 Bevorzugt gehen die Komponenten (A), (B) und (C) sowie gegebenenfalls (D), (E) und (F) beim Belichten in Schritt ii) keine chemische Reaktion ein, sondern das Sinterpulver (SP) schmilzt lediglich auf.

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

10

Beispiele

Es werden die folgenden Komponenten eingesetzt:

15 - teilkristallines Polyamid (Komponente (A)):

(P1) Polyamid 6 (Ultramid® B27E, BASF SE)

- amorphes Polyamid (Komponente (B)):

20

(AP1) Polyamid 6I/6T (Grivory G16, EMS) mit einem molaren Verhältnis von 6I:6T von 1,9:1

- mehrwertiger Alkohol (Komponente (C)):

25

(C1) Di-Pentaerythritol (Charmor DP15, Perstorp)

- Additiv (Komponente (D)):

30 (A1) phenolisches Antioxidans (Irganox 1098 (N,N'-hexane-1,6-diylbis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionamid))), BASF SE)

In Tabelle 1 sind die wesentlichen Parameter der eingesetzten teilkristallinen Polyamide (Komponente (A)) angegeben, in Tabelle 2 die wesentlichen Parameter der
35 eingesetzten amorphen Polyamide (Komponente (B)).

Tabelle 1

	Typ	AEG [mmol/kg]	CEG [mmol/kg]	T _M [°C]	T _G [°C]	Nullscherviskosität η ₀ bei 240°C [Pas]
P1	PA 6	36	54	220,0	53	399

Tabelle 2

	Typ	AEG [mmol/kg]	CEG [mmol/kg]	T _G [°C]	Nullscherviskosität η ₀ bei 240°C [Pas]
AP1	PA 6I6T	37	86	125	770

AEG gibt die Aminoendgruppenkonzentration an. Diese wird bestimmt mittels Titration.

5 Zur Bestimmung der Aminoendgruppenkonzentration (AEG) wird 1 g der Komponente (teilkristallines Polyamid oder amorphes Polyamid) in 30 ml eines Phenol/Methanol-Gemischs (Volumenverhältnis Phenol zu Methanol 75:25) gelöst und anschließend mit 0,2 N Salzsäure in Wasser visuell titriert.

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

15 Die Schmelztemperatur (T_M) der teilkristallinen Polyamide sowie sämtliche Glasübergangstemperaturen (T_G) wurden jeweils mittels dynamischer Differenzkalorimetrie bestimmt.

Zur Bestimmung der Schmelztemperatur (T_M) wurde, wie vorstehend beschrieben, ein
20 erster Heizlauf (H1) mit einer Heizrate von 20 K/min gemessen. Die Schmelztemperatur (T_M) entsprach dann der Temperatur am Maximum des Aufschmelzpeaks des ersten Heizlaufs (H1).

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

30

Die Nullscherviskosität η₀ (Zero shear rate viscosity) wurde bestimmt mit einem Rotationsviskosimeter „DHR-1“ der Firma TA Instruments und einer Platte-Platte-Geometrie mit einem Durchmesser von 25 mm und einem Spaltabstand von 1 mm. Es wurden ungetemperte Proben für 7 Tage bei 80 °C unter Vakuum getrocknet und diese
35 dann mit zeitabhängigem Frequenzsweep mit einem Kreisfrequenzbereich von 500 bis 0,5 rad/s gemessen. Es wurden folgende weitere Messparameter verwendet:

Deformation: 1,0 %, Messtemperatur: 240 °C, Messzeit: 20 min, Vorheizzeit nach Probenpräparation: 1,5 min.

Herstellung von Sinterpulvern in einem Zweisechneckenextruder

5

Zur Herstellung von Sinterpulvern wurden die in Tabelle 3 angegebenen Komponenten in dem in Tabelle 3 angegebenen Verhältnis in einem Zweisechneckenextruder (ZE25) mit einer Drehzahl von 230 U/min (Umdrehungen pro Minute) bei 270 °C mit einem Durchsatz von 20 kg/h compounding, stranggranuliert und anschließend mit einer, mit
 10 flüssigem Stickstoff gekühlten, Stiftmühle zu Pulvern verarbeitet. Anschließend werden die Pulver gesichtet (die Partikelgröße eingestellt) und getrocknet (Partikelgrößenverteilung 20 bis 120 µm).

Tabelle 3

Beispiel	(P1) [Gew.-%]	(AP1)	(A1)	(C1)
V1	78,6	21	0,4	
B2	77,6	21	0,4	1

15

Für die Pulver wurde die Schmelztemperatur (T_M), wie vorstehend beschrieben, bestimmt.

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

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

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

- 5 Zur Bestimmung der thermooxidativen Stabilität der Sinterpulver wurde die komplexe Scherviskosität von frisch hergestellten Sinterpulvern sowie von Sinterpulvern nach Ofenlagerung bei 0,5 % Sauerstoff für 16 Stunden und 195 °C bestimmt. Es wurde das Verhältnis der Viskosität nach Lagerung (nach Alterung) zur Viskosität vor Lagerung (vor Alterung) bestimmt. Die Viskositätsmessung erfolgt mittels Rotationsrheologie bei
10 einer Messfrequenz von 0,5 rad/s bei einer Temperatur von 240 °C.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zu sehen.

Tabelle 4

Beispiel	Betrag der komplexen Viskosität bei 0,5 rad/s, 240 °C [Pas]	Verhältnis Viskosität nach Alterung zu vor Alterung	T_M [°C]	T_C [°C]	Sinterfenster W [K]	Sinterfenster W nach Alterung [K]
V1	620	3,5	218,2	172,5	28,3	27,1
B2	415	1,3	217,2	180,6	21,1	21,6

- 15 *n.b.: nicht bestimmt

Es ist zu erkennen, dass das erfindungsgemäße Sinterpulver (SP) aus Beispiel B2, das die Komponente (C) enthält, nach Alterung eine deutlich weniger erhöhte Viskosität und somit eine bessere Rezyklierbarkeit zeigt als das Sinterpulver aus dem
20 Vergleichsbeispiel V1.

Darüber hinaus ist zu erkennen, dass das erfindungsgemäße Sinterpulver ein, für das selektive Lasersintern, ausreichend breites Sinterfenster, auch nach Alterung, aufweist.

- 25 Darüber hinaus werden für die erhaltenen Sinterpulver die Schüttdichte nach DIN EN ISO 60 und die Stampfdichte nach DIN EN ISO 787-11 bestimmt, sowie der Hausner-Faktor als Verhältnis aus Stampfdichte zu Schüttdichte.

Die Partikelgrößenverteilung, angegeben als D10-, D50- und D90-Wert, wurden wie
30 vorstehend beschrieben, mit einem Malvern Mastersizer bestimmt.

Der Lawinenwinkel wurde mittels Revolution Powder Analyzer (RPA) mit einer Umdrehungszahl von 0,6 U/min und 15 Bildern pro Sekunde bestimmt. Es wurde aus 128 Lawinenereignissen gemittelt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zu sehen.

Tabelle 5

Beispiele	Schütt- dichte [kg/m ³]	Stampf- dichte [kg/m ³]	Hausner Faktor	D10 [μm]	D50 [μm]	D90 [μm]	Lawinenwinkel [°]
V1	460	570	1,24	38,76	65,24	107,31	52,7
B2	440	568	1,29	41,6	67,7	109,2	n.b.*

5 n.b.*: nicht bestimmt

Lasersinterversuche

Die Sinterpulver (SP) wurden mit einer Schichtdicke von 0,1 mm in den Bauraum mit
 10 der in Tabelle 6 angegebenen Temperatur eingebracht. Anschließend wurden die
 Sinterpulver mit einem Laser, mit der in Tabelle 6 angegebenen Laserleistung und dem
 angegebenen Scanabstand, belichtet, wobei die Geschwindigkeit des Lasers über die
 Probe beim Belichten bei 15 m/sec lag. Der Scanabstand wird auch als Laserabstand
 oder als Spurabstand bezeichnet. Beim selektiven Lasersintern erfolgt das Scannen
 15 üblicherweise in Streifen. Der Scanabstand gibt den Abstand zwischen den Mitten der
 Streifen, also zwischen den beiden Zentren des Laserstrahls zweier Streifen, an. Die
 Lasersinterversuche erfolgten auf Farsoon HT251.

Tabelle 6

Beispiel	Temperatur Pulverbett [°C]	Temperatur Zylinder [°C]	Laserleistung [W]	Lasergeschwindigkeit [m/s]	Punktabstand [mm]
V1	201	190	25	5	0,2
B2	206	180	55	15	0,18

20

Anschließend wurden die Eigenschaften der erhaltenen Zugstäbe (Sinterstäbe)
 bestimmt. Die Prüfung der erhaltenen Zugstäbe (Sinterstäbe) erfolgte im trockenen
 Zustand nach Trocknung bei 80 °C für 336 Stunden im Vakuum. Die Ergebnisse sind in
 25 Tabelle 7 gezeigt. Ferner wurden Charpy-Stäbe hergestellt, die ebenfalls trocken
 geprüft wurden (nach ISO 179-2/1eA (F): 1997+Amd. 1 : 2011 und ISO 179-
 2/1eU: 1997+Amd. 1 : 2011).

Die Zugfestigkeit, das Zug-E-Modul und die Bruchdehnung wurden gemäß ISO 527-
 30 2 : 2012 bestimmt.

Die Wärmeformbeständigkeitstemperatur (heat deflection temperature, HDT) wurde gemäß ISO 75-2 : 2013 ermittelt, wobei sowohl Methode A mit einer Randfaserspannung von 1,8 N/mm², als auch Methode B mit einer 5 Randfaserspannung von 0,45 N/mm² verwendet wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zu sehen.

Tabelle 7

Beispiel	Charpy Schlagzähigkeit ungekerbt [kJ/m ²]	Charpy Schlagzähigkeit gekerbt [kJ/m ²]	Zugfestigkeit [MPa]	Zug-E-Modul [MPa]	Bruchdehnung [%]	HDT A [°C]	HDT B [°C]
V1	7	2,4	57,3	3425	1,81	94	179
B2	n.b.*	n.b.*	59,7	3686	1,79	n.b.*	n.b.*

10 n.b.*: nicht bestimmt

Die erfindungsgemäßen Sinterpulver zeigen eine gute SLS-Verarbeitbarkeit und einen geringen Verzug.

15 Nach Wärmelagerung an Luft bei 160 °C wurden nach 1000 Stunden nochmals die Zugfestigkeit, das Zug-E-Modul und die Bruchdehnung gemäß ISO 527-2 : 2012 bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zu sehen.

20

Tabelle 8

Beispiel	Zugfestigkeit [MPa]	Zug-E-Modul [MPa]	Bruchdehnung [%]
V1	9,5	3690	0,25
B2	15,6	3880	0,4

n.b.*: nicht bestimmt

25 Der erfindungsgemäße Sinterstab gemäß B2 zeigt nach Wärmelagerung eine deutlich höhere Zugfestigkeit (Faktor 1,6) und Bruchdehnung (ebenfalls Faktor 1,6) als der Sinterstab aus dem Vergleichsbeispiel V1.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, umfassend die Schritte:
 - 5 i) Bereitstellen einer Schicht eines Sinterpulvers (SP), das die Komponenten
 - (A) mindestens ein teilkristallines Polyamid,
 - (B) mindestens ein amorphes Polyamid,
 - (C) mindestens einen mehrwertigen Alkohol,
 - 10 (D) gegebenenfalls mindestens ein Additiv,
 - (E) gegebenenfalls mindestens ein Verstärkungsmittel und
 - (F) gegebenenfalls mindestens ein mineralisches Flammschutzmittel
 enthält,
 - 15 ii) Belichten der in Schritt i) bereitgestellten Schicht des Sinterpulvers (SP).
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (C) ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von weniger als 2000 g/mol aufweist.
 - 20
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (C) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Glycerin, Trimethylolpropan, 2,3-Di-(2'-Hydroxyethyl)-cyclohexan-1-ol, Hexan-1,2,6-triol, 1,1,1-Tris-(Hydroxymethyl)-ethan, 3-(2'-Hydroxyethoxy)-propan-1,2-diol, 3-(2'-Hydroxypropoxy)-propan-1,2-diol, 2-(2'-Hydroxyethoxy)-hexan-1,2-diol, 6-(2'-Hydroxypropoxy)-hexan-1,2-diol, 1,1,1-Tris-[(2'-Hydroxyethoxy)-methyl]-ethan, 1,1,1-Tris-[(2'-Hydroxypropoxy)-methyl]-propan, 1,1,1-Tris-(4'-Hydroxyphenyl)-ethan, 1,1,1-Tris-(Hydroxyphenyl)-propan, 1,1,3-Tris-(Dihydroxy-3-methylphenyl)-propan, 1,1,4-Tris-(Dihydroxyphenyl)-butan, 1,1,5-Tris-(Hydroxyphenyl)-3-methylpentan, Di-Trimethylol-propan, Trimethylolpropanethoxylate, Trimethylolpropanpropoxylate, Pentaerythritol, Di-Pentaerythritol, Tri-Pentaerythritol Cyclodextrine, D-Mannose, Glucose, Galactose, Sucrose, Fructose, Xylose, Arabinose, D-Manitol, D-Sorbitol, D-Arabitol, L-Arabitol, Xylitol, Idit, Talit, Allit, Altrit, Gulit, Erythritol, Threit und D-Gulonsäure- γ -lacton.
 - 25
 - 30
 - 35
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus PA 4, PA 6, PA 7, PA 8, PA 9, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 69, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.13, PA 6/6.36, PA 6T/6, PA 12.12, PA 13.13, PA 6T, PA MXD6, PA 6/66, PA 6/12 und Copolyamiden aus diesen.
 - 40

36

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus PA 6I/6T, PA 6I und PA 6/3T.
- 5 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) mindestens 3 Gew.-% PA 6I/6T enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (B).
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass
10 das Sinterpulver (SP) im Bereich von 35 bis 96,95 Gew.-% der Komponente (A), im Bereich von 3 bis 45 Gew.-% der Komponente (B), im Bereich von 0,05 bis 20 Gew.-% der Komponente (C), im Bereich von 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (D), im Bereich von 0 bis 44,95 Gew.-% der Komponente (E) und im Bereich von 0 bis 60 Gew.-% der Komponente (F) enthält, jeweils bezogen auf das
15 Gesamtgewicht des Sinterpulvers (SP).
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Antinukleierungsmitteln, Stabilisatoren, leitfähigen Additiven,
20 Endgruppenfunktionalisierern, Farbstoffen und Farbpigmenten.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (E) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carbonnanotubes, Kohlenstofffasern, Borfasern, Glasfasern, Glaskugeln,
25 Kieselsäurefasern, Keramikfasern, Basaltfasern, Aluminiumsilikaten, Aramidfasern und Polyesterfasern.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (F) auf Basis von Magnesium und/oder Aluminium ist.
30
11. Verfahren zur Herstellung eines Sinterpulvers (SP) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, umfassend die Schritte
- a) Bereitstellen der Komponenten
35
- (A) mindestens ein teilkristallines Polyamid,
(B) mindestens ein amorphes Polyamid,
(C) mindestens einen mehrwertigen Alkohol,
(D) gegebenenfalls mindestens ein Additiv,
40 (E) gegebenenfalls mindestens ein Verstärkungsmittel und
(F) gegebenenfalls mindestens ein mineralisches Flammschutzmittel,

37

- b) Mahlen der in Schritt a) erhaltenen Mischung unter Erhalt des Sinterpulvers (SP).
12. Sinterpulver (SP) erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 11.
5
13. Verwendung eines Sinterpulvers (SP), das die Komponenten
- (A) mindestens ein teilkristallines Polyamid,
 - (B) mindestens ein amorphes Polyamid,
 - 10 (C) mindestens einen mehrwertigen Alkohol,
 - (D) gegebenenfalls mindestens ein Additiv,
 - (E) gegebenenfalls mindestens ein Verstärkungsmittel und
 - (F) gegebenenfalls mindestens ein mineralisches Flammschutzmittel
- 15 enthält, in einem Sinterverfahren.
14. Formkörper erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.
- 20 15. Sinterpulver, welches die Komponenten
- (A) mindestens ein teilkristallines Polyamid,
 - (B) mindestens ein amorphes Polyamid,
 - (C) mindestens einen mehrwertigen Alkohol,
 - 25 (D) gegebenenfalls mindestens ein Additiv,
 - (E) gegebenenfalls mindestens ein Verstärkungsmittel und
 - (F) gegebenenfalls mindestens ein mineralisches Flammschutzmittel
- 30 enthält.
16. Sinterpulver (SP) gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es eine mittlere Partikelgröße (D_{50} -Wert) im Bereich von 40 bis 80 μm aufweist.

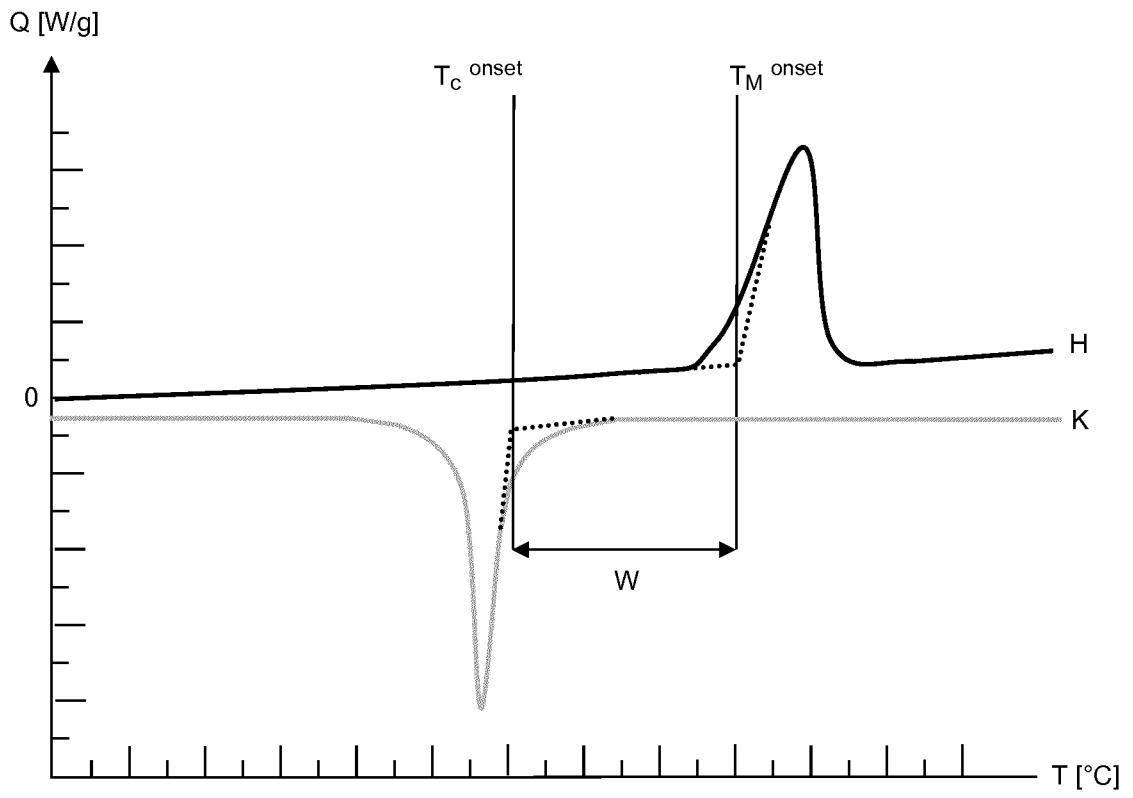


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/066873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B29C 67/00</i> (2017.01)j According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B29C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011094553 A2 (DU PONT [US]; DOSHI SHAILESH [CA]; MATHEW ANNAKUTTY [CA]; MARTENS MARV) 04 August 2011 (2011-08-04) cited in the application see the claims and examples	12,15,16
X	WO 2010014801 A1 (DU PONT [US]; PALMER ROBERT J [FR]; PEACOCK JUDITH ALISON [CH]; TOPOUL) 04 February 2010 (2010-02-04) cited in the application see the claims and examples	12,15,16
A	WO 2018019727 A1 (BASF SE [DE]) 01 February 2018 (2018-02-01) the whole document	1-16
A	WO 2018019728 A1 (BASF SE [DE]) 01 February 2018 (2018-02-01) the whole document	1-16
A	WO 2018019730 A1 (BASF SE [DE]) 01 February 2018 (2018-02-01) the whole document	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 25 July 2019		Date of mailing of the international search report 08 August 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Zellner, Armin Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/066873

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 9606881 A2 (DTM CORP [US]) 07 March 1996 (1996-03-07) cited in the application the whole document	1-16
A	ROD R. JOSE ET AL. "Polyol-Silk Bioink Formulations as Two-Part Room-Temperature Curable Materials for 3D Printing" <i>ACS BIOMATERIALS SCIENCE & ENGINEERING</i> , US, Vol. 1, No. 9, 14 August 2015 (2015-08-14), pages 780-788 DOI: 10.1021/acsbmaterials.5b00160 ISSN: 2373-9878, XP055529744 the whole document	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/066873

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2011094553	A2	04 August 2011	CN	102712810	A	03 October 2012
				EP	2528973	A2	05 December 2012
				JP	2013518175	A	20 May 2013
				US	2011190433	A1	04 August 2011
				WO	2011094553	A2	04 August 2011
<hr/>							
WO	2010014801	A1	04 February 2010	CA	2725384	A1	04 February 2010
				CA	2726010	A1	04 February 2010
				CN	102112525	A	29 June 2011
				CN	102112526	A	29 June 2011
				CN	102112527	A	29 June 2011
				CN	102112545	A	29 June 2011
				CN	102112549	A	29 June 2011
				CN	102112550	A	29 June 2011
				CN	102112551	A	29 June 2011
				EP	2307480	A1	13 April 2011
				EP	2307481	A1	13 April 2011
				EP	2307482	A1	13 April 2011
				EP	2307499	A2	13 April 2011
				EP	2307502	A1	13 April 2011
				EP	2307503	A1	13 April 2011
				EP	2307504	A1	13 April 2011
				JP	5475777	B2	16 April 2014
				JP	5667054	B2	12 February 2015
				JP	5677953	B2	25 February 2015
				JP	6042064	B2	14 December 2016
				JP	2011529986	A	15 December 2011
				JP	2011529987	A	15 December 2011
				JP	2011529988	A	15 December 2011
				JP	2011529989	A	15 December 2011
				JP	2011529990	A	15 December 2011
				JP	2011529991	A	15 December 2011
				JP	2011529993	A	15 December 2011
				KR	20110032001	A	29 March 2011
				KR	20110042091	A	22 April 2011
				US	2010028580	A1	04 February 2010
				US	2010028581	A1	04 February 2010
				US	2010029815	A1	04 February 2010
				US	2010029819	A1	04 February 2010
				US	2010029820	A1	04 February 2010
				US	2010029821	A1	04 February 2010
				US	2010029837	A1	04 February 2010
				US	2012208954	A1	16 August 2012
US	2013053483	A1	28 February 2013				
US	2013072608	A1	21 March 2013				
WO	2010014785	A1	04 February 2010				
WO	2010014790	A1	04 February 2010				
WO	2010014791	A1	04 February 2010				
WO	2010014795	A1	04 February 2010				
WO	2010014796	A2	04 February 2010				
WO	2010014801	A1	04 February 2010				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/066873

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
				WO	2010014810	A1	04 February 2010
WO	2018019727	A1	01 February 2018	AU	2017303415	A1	28 February 2019
				CA	3032219	A1	01 February 2018
				CN	109642076	A	16 April 2019
				EP	3491066	A1	05 June 2019
				KR	20190039147	A	10 April 2019
				SG	11201900390X	A	27 February 2019
				TW	201817812	A	16 May 2018
				US	2019177537	A1	13 June 2019
				WO	2018019727	A1	01 February 2018
WO	2018019728	A1	01 February 2018	AU	2017303416	A1	28 February 2019
				CA	3032194	A1	01 February 2018
				CN	109563340	A	02 April 2019
				EP	3491067	A1	05 June 2019
				KR	20190039409	A	11 April 2019
				SG	11201900397P	A	27 February 2019
				TW	201821535	A	16 June 2018
				US	2019160737	A1	30 May 2019
				WO	2018019728	A1	01 February 2018
WO	2018019730	A1	01 February 2018	AU	2017304469	A1	28 February 2019
				CA	3032199	A1	01 February 2018
				EP	3491065	A1	05 June 2019
				KR	20190038570	A	08 April 2019
				SG	11201900396R	A	27 February 2019
				TW	201821534	A	16 June 2018
				US	2019168450	A1	06 June 2019
				WO	2018019730	A1	01 February 2018
WO	9606881	A2	07 March 1996	AU	709822	B2	09 September 1999
				BR	9509142	A	25 November 1997
				CA	2197211	A1	07 March 1996
				EP	0784646	A2	23 July 1997
				JP	3621703	B2	16 February 2005
				JP	H10505116	A	19 May 1998
				JP	2005120347	A	12 May 2005
				KR	977005598	A	09 October 1997
				US	5527877	A	18 June 1996
				WO	9606881	A2	07 March 1996

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B29C67/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B29C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/094553 A2 (DU PONT [US]; DOSHI SHAILESH [CA]; MATHEW ANNAKUTTY [CA]; MARTENS MARV) 4. August 2011 (2011-08-04) in der Anmeldung erwähnt siehe die Ansprüche und die Beispiele -----	12,15,16
X	WO 2010/014801 A1 (DU PONT [US]; PALMER ROBERT J [FR]; PEACOCK JUDITH ALISON [CH]; TOPOUL) 4. Februar 2010 (2010-02-04) in der Anmeldung erwähnt siehe die Ansprüche und die Beispiele -----	12,15,16
A	WO 2018/019727 A1 (BASF SE [DE]) 1. Februar 2018 (2018-02-01) das ganze Dokument ----- -/--	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
25. Juli 2019		08/08/2019
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Zellner, Armin

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2018/019728 A1 (BASF SE [DE]) 1. Februar 2018 (2018-02-01) das ganze Dokument -----	1-16
A	WO 2018/019730 A1 (BASF SE [DE]) 1. Februar 2018 (2018-02-01) das ganze Dokument -----	1-16
A	WO 96/06881 A2 (DTM CORP [US]) 7. März 1996 (1996-03-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-16
A	ROD R. JOSE ET AL: "Polyol-Silk Bioink Formulations as Two-Part Room-Temperature Curable Materials for 3D Printing", ACS BIOMATERIALS SCIENCE & ENGINEERING, Bd. 1, Nr. 9, 14. August 2015 (2015-08-14) , Seiten 780-788, XP055529744, US ISSN: 2373-9878, DOI: 10.1021/acsbomaterials.5b00160 das ganze Dokument -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/066873

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011094553 A2	04-08-2011	CN 102712810 A	03-10-2012
		EP 2528973 A2	05-12-2012
		JP 2013518175 A	20-05-2013
		US 2011190433 A1	04-08-2011
		WO 2011094553 A2	04-08-2011
WO 2010014801 A1	04-02-2010	CA 2725384 A1	04-02-2010
		CA 2726010 A1	04-02-2010
		CN 102112525 A	29-06-2011
		CN 102112526 A	29-06-2011
		CN 102112527 A	29-06-2011
		CN 102112545 A	29-06-2011
		CN 102112549 A	29-06-2011
		CN 102112550 A	29-06-2011
		CN 102112551 A	29-06-2011
		EP 2307480 A1	13-04-2011
		EP 2307481 A1	13-04-2011
		EP 2307482 A1	13-04-2011
		EP 2307499 A2	13-04-2011
		EP 2307502 A1	13-04-2011
		EP 2307503 A1	13-04-2011
		EP 2307504 A1	13-04-2011
		JP 5475777 B2	16-04-2014
		JP 5667054 B2	12-02-2015
		JP 5677953 B2	25-02-2015
		JP 6042064 B2	14-12-2016
		JP 2011529986 A	15-12-2011
		JP 2011529987 A	15-12-2011
		JP 2011529988 A	15-12-2011
		JP 2011529989 A	15-12-2011
		JP 2011529990 A	15-12-2011
		JP 2011529991 A	15-12-2011
		JP 2011529993 A	15-12-2011
		KR 20110032001 A	29-03-2011
		KR 20110042091 A	22-04-2011
		US 2010028580 A1	04-02-2010
		US 2010028581 A1	04-02-2010
		US 2010029815 A1	04-02-2010
		US 2010029819 A1	04-02-2010
		US 2010029820 A1	04-02-2010
US 2010029821 A1	04-02-2010		
US 2010029837 A1	04-02-2010		
US 2012208954 A1	16-08-2012		
US 2013053483 A1	28-02-2013		
US 2013072608 A1	21-03-2013		
WO 2010014785 A1	04-02-2010		
WO 2010014790 A1	04-02-2010		
WO 2010014791 A1	04-02-2010		
WO 2010014795 A1	04-02-2010		
WO 2010014796 A2	04-02-2010		
WO 2010014801 A1	04-02-2010		
WO 2010014810 A1	04-02-2010		
WO 2018019727 A1	01-02-2018	AU 2017303415 A1	28-02-2019
		CA 3032219 A1	01-02-2018
		CN 109642076 A	16-04-2019
		EP 3491066 A1	05-06-2019
		KR 20190039147 A	10-04-2019

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/066873

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		SG 11201900390X A	27-02-2019
		TW 201817812 A	16-05-2018
		US 2019177537 A1	13-06-2019
		WO 2018019727 A1	01-02-2018

WO 2018019728 A1	01-02-2018	AU 2017303416 A1	28-02-2019
		CA 3032194 A1	01-02-2018
		CN 109563340 A	02-04-2019
		EP 3491067 A1	05-06-2019
		KR 20190039409 A	11-04-2019
		SG 11201900397P A	27-02-2019
		TW 201821535 A	16-06-2018
		US 2019160737 A1	30-05-2019
		WO 2018019728 A1	01-02-2018

WO 2018019730 A1	01-02-2018	AU 2017304469 A1	28-02-2019
		CA 3032199 A1	01-02-2018
		EP 3491065 A1	05-06-2019
		KR 20190038570 A	08-04-2019
		SG 11201900396R A	27-02-2019
		TW 201821534 A	16-06-2018
		US 2019168450 A1	06-06-2019
		WO 2018019730 A1	01-02-2018

WO 9606881 A2	07-03-1996	AU 709822 B2	09-09-1999
		BR 9509142 A	25-11-1997
		CA 2197211 A1	07-03-1996
		EP 0784646 A2	23-07-1997
		JP 3621703 B2	16-02-2005
		JP H10505116 A	19-05-1998
		JP 2005120347 A	12-05-2005
		KR 977005598 A	09-10-1997
		US 5527877 A	18-06-1996
		WO 9606881 A2	07-03-1996
