

(10) **DE 10 2014 111 559 B4** 2023.06.07

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2014 111 559.7

(22) Anmeldetag: 13.08.2014(43) Offenlegungstag: 18.02.2016

(45) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: 07.06.2023

(51) Int Cl.: **B29C 64/106** (2017.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

Brick, Uwe, 07749 Jena, DE; Ernst-Abbe-Hochschule Jena, 07745 Jena, DE

(74) Vertreter:

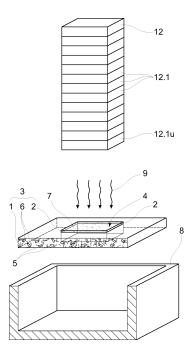
GLEIM PETRI OEHMKE Patent- und Rechtsanwaltspartnerschaft mbB, 07743 Jena, DE

(72) Erfinder:

Bliedtner, Jens, Prof. Dr., 07745 Jena, DE; Möhwald, Michael, 98693 Ilmenau, DE; Brick, Uwe, 07749 Jena, DE (56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	101 43 218	A 1
DE	699 08 775	T2
US	6 764 636	B1
US	2010 / 0 140 852	A 1
WO	2012/ 140 658	A2

- (54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Schichtenfolgen und Formkörpern aus einer Anzahl von Schichten
- (57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung einer Schichtenfolge (3) aus einer Anzahl von Schichten mit den Schritten:
- a) Bereitstellen einer hochviskosen Paste mit einer Viskosität von ≥ 10⁵ mPas, enthaltend mindestens ein vernetzbares Material (5) und mindestens ein Füllmaterial (6) in Form eines festen Zusatzes aus kristallinem oder organischem Material
- b) Ausbringen der Paste in einer ersten Schicht (1) bei Raumtemperatur.
- c) Aufbringen einer zweiten Schicht (2), beinhaltend mindestens eine photoreaktive Verbindung (7) zur photochemischen Initiation einer Vernetzungsreaktion des vernetzbaren Materials (5) auf die erste Schicht (1), wobei die mindestens eine photoreaktive Verbindung (7) in der zweiten Schicht (2) in einer vorbestimmten zweidimensionalen Verteilung aufgebracht wird, sodass durch die zweidimensionale Verteilung der photoreaktiven Verbindung (7) reaktionsfähige Bereiche (4) der ersten Schicht (1) und der zweiten Schicht (2) geschaffen werden,
- d) Vernetzen des vernetzbaren Materials (5) durch eine Aktivierung der photoreaktiven Verbindung (7), wobei eine Vernetzung des vernetzbaren Materials (5) korrespondierend zu den reaktionsfähigen Bereichen (4) erfolgt, und
- e) Wiederholen der Schritte a) bis d) so lange, bis die Schichtenfolge (3) vollständig hergestellt ist.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schichtfolgen und dreidimensionalen Formkörpern aus solchen Schichtenfolgen. Zur Herstellung von komplexen Formkörpern, insbesondere auf dem Gebiet des Prototypenbaus, sind Verfahren wie das Lasersintern bekannt, bei denen anhand eines digitalen Schichtmodells eines herzustellenden Formkörpers einzelne Schichten des Formkörpers sukzessive übereinander angeordnet werden und so der Formkörper hergestellt wird.

[0002] Beim Lasersintern werden dabei dünne Schichten Material mit weniger als ein Millimeter Dicke übereinander aufgetragen. Jede Schicht wird mittels eines Laserstrahls verfestigt, bevor eine nächste Schicht aufgetragen wird. Der Laserstrahl kann entsprechend des Schichtmodells räumlich exakt gesteuert werden und die einzelnen Schichten durch Aufschmelzen und / oder Sintern innerhalb der vorgesehenen Bereiche verfestigen. Mit Verfahren wie dem Lasersintern kann jedoch nur jeweils ein Werkstoff in einem Herstellungsprozess verarbeitet werden. Bei Verfahren wie der Stereolithografie ist eine geeignete Hilfsstruktur, ein sogenannter Support, erforderlich, um den entstehenden Formkörper während der Herstellung in einer vorgesehenen Lage zu halten. Verfahren zur Herstellung von Schichtenfolgen und Formkörpern aus übereinander aufgestapelten Schichten werden auch als additive Verfahren bezeichnet.

[0003] Hybride Werkstoffsysteme mit mehr als einem Werkstoff und mit variablen Eigenschaften innerhalb und zwischen den Schichten können derzeit nur mittels 3D-Druckverfahren verarbeitet werden.

[0004] Lediglich beispielhaft ist die US 8 469 692 B2 angegeben, in der ein Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Schichtenfolgen und Formkörpern beschrieben wird. Dabei wird ein vernetzbares Material mittels mehrerer Druckköpfe in Schichten übereinander aufgetragen und eine Schichtenfolge hergestellt. Das vernetzbare Material der einzelnen Schichten wird durch Beleuchtung mit ultravioletter Strahlung polymerisiert. Sind alle Schichten der Schichtenfolge übereinander aufgetragen und polymerisiert, ist ein Formkörper hergestellt. Dieser muss nachträglich in einem UV-Schrank nachvernetzt werden, um eine erforderliche Endfestigkeit zu erzielen.

[0005] Aus der Offenlegungsschrift DE 101 43 218 A1 sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Drucken 3D-modelllierter Objekte bekannt. Die Vorrichtung umfasst ein Bad mit einem flüssigen photopolymerisierbaren Harz, das zusätzlich mit inerten Materialien, wie Fasern, Pulvern,

Farbstoffen o. ä. versetzt sein kann. In das Bad ist eine Plattform (hier Tragfläche) eingetaucht, deren Eintauchtiefe steuerbar ist und auf der die Objekte schichtweise aufgebaut werden. Zum Aufbau von Wandstrukturen wird in der aktuellen Schicht in den gewünschten Bereichen mit einem Druckkopf ein Photoinitiator in das Harz abgegeben. Anschließend wird das Bad mit einer an das Harz angepassten Strahlungsquelle belichtet, wodurch die initialisierten Bereiche aushärten. Nach dem Absenken der Plattform um eine weitere Schichtdicke in das Bad beginnt der Vorgang von neuem.

[0006] Die Offenlegungsschrift WO 2012/140658 A2 offenbart eine Vorrichtung und ein Verfahren zum schichtweisen Drucken eines 3D-Objekts. Dazu ist oberhalb einer Plattform eine Druckwalze angeordnet, mit der sich schichtweise ein flüssiges und mit einem Photopolymer versetztes Material flächig auf die Plattform bzw. die oberste Schicht transferieren lässt. Das flüssige Material ist bei Raumtemperatur fest und wird zum Aufbringen auf 50 °C erwärmt. Zum Aufbau von Wandstrukturen werden in der gerade aufgetragenen Schicht die gewünschten Stellen mit einem Projektor gezielt belichtet und dadurch wird das Material ausgehärtet, bevor die nächste Schicht aufgetragen wird.

[0007] Aus der DE 699 08 775 T2 ist eine flüssige, strahlungshärtbare Zusammensetzung bekannt, die besonders für die Herstellung von dreidimensionalen geformten Gegenständen mit Hilfe von Stereolithographie geeignet ist. Es ist auch ein Verfahren zur stereolithographischen Herstellung eines dreidimensional geformten Gegenstandes aus dieser Zusammensetzung mit einer sehr hohen Wärmedurchbiegungstemperatur beschrieben. Abschließend findet in diesem Verfahren ein Nachhärten bei erhöhter Temperatur statt.

[0008] Aus der US 2010/0140852 A1 ist ein Verfahren zur Freiform-Herstellung eines Objektes bekannt, bei dem der dafür verwendeten Material-komposition vorteilhaft ein Füllstoff beigemengt wird. Es ist ausgeführt, dass die Beimengung von Füllstoffen im Bereich üblicher fachmännischer Kenntnisse liegt.

[0009] Um das Material der einzelnen Schichten gleichmäßig in einzelnen Schichten einer Schichtenfolge übereinander aufzubringen, sind aus der US 6 764 636 B1 ein Verfahren und eine Vorrichtung bekannt, mittels denen eine hochviskose Paste (10.000 centipoises [cp] = 10 Pa*s = 10.000 mPa*s) schichtweise aufgetragen wird, indem eine Beschichtungseinheit, in der zwei rotierende Rollen angeordnet sind, über die zu beschichtende Fläche geführt und dabei die Paste aufgetragen wird. Die aufgetragene Paste wird mit einer Abziehklinge geglättet.

[0010] Defizite gibt es jedoch bei der Prozessstabilität. Fehler in der Konstruktion oder beim Portieren der CAD-Daten in ein Maschinenformat wie STL werden vielfach erst nach dem Herstellungsprozess offensichtlich. Daraus ergibt sich unmittelbar das Erfordernis nach einer geeigneten Online-Überwachung des Bauprozesses, insbesondere um die Reproduzierbarkeit der Bauteileigenschaften im Herstellungsprozess zu sichern und deren Qualität überwachen zu können. Darüber hinaus sind in Abhängigkeit von der Komplexität des gegebenenfalls sehr große Datenmengen zu verarbeiten, was die entsprechenden Maschinen meist nicht für das gesamte Bauteil bewältigen können. Man begegnet dem derzeit mit der Segmentierung der Bauteile und der sequenziellen Abarbeitung auf der Maschine. Innovative Datenformate, z. B. AMF (Additive Manufacturing Format), die bei erhöhter Abbildungsgenauigkeit der CAD-Daten mit einer geringeren Datenmenge auskommen, können jedoch derzeit von den am Markt verfügbaren Maschinen noch nicht verarbeitet werden.

[0011] Aus dem schichtweisen Aufbau in der x-y-Ebene resultiert eine Diskretisierung der Aufbauebenen in der z-Achse. Die Inkremente der Achsen liegen hier im Bereich mehrerer zehn um. In Verbindung mit dem jeweiligen Verfahren (Lichtaushärtung, Schmelzen) bestimmt dies die Qualität der Geometrieabbildung, der Detailtreue und der Oberflächeneigenschaften, die vielfach den Anforderungen der Anwendung nicht gerecht werden und der Nachbearbeitung bedürfen. Für eine Eignung zur Serienfertigung ist es angestrebt, direkt aus dem Verfahren Endprodukte zu generieren, ohne dass aufwendige Nacharbeiten erforderlich sind.

[0012] Gegenwärtig ist es mit keinem der bekannten generativen Fertigungsverfahren im Bereich Kunststoff möglich, Teile herzustellen, die den visuellen, mechanischen Ansprüchen eines Endproduktes genügen sowie über eine lange Lebensdauer verfügen. Verfahren wie Lasersintern oder Stereolithographie fertigen Teile aus nur einem Material. Die Oberflächenqualität der Sinterteile ist nicht ausreichend und ist schwer nachzubearbeiten. Stereolithographieteile aus Epoxidharzen sind nicht langzeitbeständig und Teile aus Acrylat sind nur bedingt technisch genau zu bauen. 3D-Druckverfahren erreichen nur mäßige mechanische Eigenschaften und die so hergestellten Bauteile haben eine sind nur wenig beanspruchbar. Das Drahtschmelzen (FDM) hat eine eingegrenzte Genauigkeit und ist weitestgehend auf ein Material beschränkt. Im Bereich der additiven Fertigungsverfahren existieren keine alternativen Verfahrenslösungen.

[0013] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine neue Möglichkeit zur effizienten Herstellung

von Schichtenfolgen und dreidimensionalen Formkörpern aus diesen Schichtenfolgen vorzuschlagen, bei der im Stand der Technik genannte Nachteile reduziert oder vermieden werden. Der Erfindung liegt ferner die Aufgabe zugrunde, eine neue Möglichkeit der Kombination von Materialien in Schichten einer Schichtenfolge vorzuschlagen sowie Formkörper aus solchen Schichtenfolgen herzustellen.

[0014] Die Aufgabe wird in einem Verfahren zur Herstellung einer Schichtenfolge aus einer Anzahl von Schichten gelöst. Das Verfahren wird mit den folgenden Schritten durchgeführt:

- a) Bereitstellen einer Paste, enthaltend mindestens ein vernetzbares Material und mindestens ein Füllmaterial in Form eines festen Zusatzes aus kristallinem oder organischem Material,
- b) Ausbringen der Paste in einer ersten Schicht bei Raumtemperatur,
- c) Aufbringen einer zweiten Schicht, beinhaltend mindestens eine photoreaktive Verbindung zur photochemischen Initiation einer Vernetzungsreaktion des vernetzbaren Materials auf die erste Schicht, wobei die mindestens eine photoreaktive Verbindung in der zweiten Schicht in einer vorbestimmten zweidimensionalen Verteilung aufgebracht wird, sodass durch die zweidimensionale Verteilung der photoreaktiven Verbindung reaktionsfähige Bereiche der ersten und zweiten Schicht geschaffen werden,
- d) Vernetzen des vernetzbaren Materials durch eine Aktivierung der photoreaktiven chemischen Verbindung, wobei eine Vernetzung des vernetzbaren Materials korrespondierend zu den reaktionsfähigen Bereichen erfolgt, und
- e) Wiederholen der Schritte b) bis d) so lange, bis die Schichtenfolge hergestellt ist.

[0015] Unter einer Paste wird eine Suspension von Feststoffpartikeln in einer Flüssigkeit verstanden, bei der ein Anteil der Feststoffpartikel hoch ist. Die Paste ist daher bei Raumtemperatur hochviskos, mit einer Viskosität von $\geq 10^5$, bevorzugt $\geq 10^6$ mPa*s.

[0016] Die Paste (auch als Basismaterial, Basiswerkstoff bzw. polymerer Basiswerkstoff bezeichnet) kann gänzlich, gegebenenfalls mit einem Flüssigkeitsanteil, aus dem vernetzbaren Material bestehen und beispielsweise ein Kunstharz wie Epoxidharz sein. Die Paste kann neben dem vernetzbaren Material zusätzlich mindestens ein Füllmaterial enthalten. Füllmaterialien können organische, amorphe, teilkristalline und kristalline Materialien, beispielsweise Glas, Keramik, Metall, Metalllegierungen, Quarz, Aluminiumoxid, Glukose, Biopolymere wie Zellulose, Pflanzenfasern wie Sisal, Hanf, Kokos, Graphen, Nanopartikel wie Kohlenstoffnanoröhrchen oder Mischungen mindestens zweier dieser Materialien

DE 10 2014 111 559 B4 2023.06.07

sein. Bei der Verwendung langer Materialien, wie beispielsweise Pflanzenfasern, sind diese vorher auf Längen im Mikrometerbereich zu zerkleinern. Materialien, die eine hohe Neigung zur Aufnahme von Feuchtigkeit und zum Quellen zeigen, können vor ihrer Verwendung imprägniert werden, um die Aufnahme von Feuchtigkeit zu verringern oder gänzlich zu vermeiden. Weiterhin können Farbpigmente enthalten sein, die beispielsweise in Farbtinten oder Farbpasten enthalten und der Paste zugesetzt sind. Farbige Füllmaterialien können zugleich als Pigmente dienen. So kann beispielsweise durch schwarze Kohlenstoffnanoröhrchen, Graphit oder Ruß eine Dunkelfärbung der Paste bewirkt sein.

[0017] Das Füllmaterial dient der mechanischen Eigenschaftsanpassung. Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass nahezu beliebige Materialien als Füllmaterial verwenden werden und so die Eigenschaften der Schichtenfolge bzw. eines daraus gebildeten Formkörpers "maßgeschneidert" angepasst werden können. Ferner kann durch geeignete Füllmaterialien, z. B Talkum, Keramik- oder Glaspartikel, das Schrumpfverhalten des Kunststoffbasismaterials reduziert werden, so dass hohe Bauteilgenauigkeiten erreichbar sind.

[0018] Vor oder mit dem Ausbringen der einzelnen ersten Schichten können graduierte Zumischungen des Füllmaterials in der einzelnen Schicht vorgenommen werden.

[0019] In der zweiten Schicht können neben der photoreaktiven Verbindung auch weitere niedrigviskose Additive vorhanden sein. Solche Additive sind beispielsweise Inhibitoren, Farbpigmente oder Farbstoffe.

[0020] Photoreaktive Verbindungen sind chemische Verbindungen wie beispielsweise sogenannte Typ-l-Radikalinitiatoren, wie Benzoin-Ether, Benzyl-Ketale, Acetophenone, Benzyl-Oxime, Acylphosphinoxide und Aminoalkylphenone, sowie deren Derivate, oder Typ-Il-Radikalinitiatoren, wie Benzophenone, Thioaxthone, Cumarine, Benzyle, Kampferchinone (Camphorquinone), sowie deren Derivate. Ferner sind als photoreaktive Verbindungen α-Amino-Ketone, α-Hydroy-Ketone, Acyl-Phosphine-Oxide, Benzyldimethyl-Ketale, Benzophenone, Phenylglyoxylate und kationische Photoinitiatoren sowie deren Mischungen einsetzbar, wie diese beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Lucirin®, Irgacure® und Darocure® erhältlich sind.

[0021] Es ist dabei günstig, eine Vernetzung nur durch eine direkte Aktivierung, beispielweise mittels einer Strahlung geeigneter Wellenlänge, zu ermöglichen. Dabei erfolgt eine Vernetzung nur in dem Bereich, der von der Strahlung beaufschlagt wird. Zusätzlich oder alternativ ist es möglich, in der zwei-

ten Schicht Inhibitoren aufzutragen, durch die eine Vernetzung über die Grenzen der reaktionsfähigen Bereiche hinweg vermieden wird. Inhibitoren können auch dazu eingesetzt werden, um eine vorzeitige, spontane Vernetzung zu verhindern.

[0022] Eine Vernetzung gilt auch dann als korrespondierend zu den reaktionsfähigen Bereichen erfolgt, wenn die reaktionsfähigen Bereiche größer als die tatsächlich vernetzten Bereiche sind. So kann beispielsweise eine Aktivierung mittels eines fokussierten Strahls lokal begrenzt innerhalb eines reaktionsfähigen Bereichs erfolgen.

[0023] Weder das vernetzbare Material noch die photoreaktive Verbindung sind für sich allein reaktionsfähig. Erst wenn das vernetzbare Material mit der photoreaktiven Verbindung in Kontakt gelangt und die photoreaktive Verbindung aktiviert wird, wird eine chemische Reaktion initiiert, in deren Folge das vernetzbare Material vernetzt. Eine Vernetzung kann durch eine Polymerisation von Monomeren und / oder von bereits vorhandenen reaktionsfähigen polymeren Molekülen des vernetzbaren Materials erfolgen. Im Sinne dieser Anmeldung wird jedes aus mindestens zwei (Monomer-)Molekülen bestehende Molekül als Polymer bzw. polymeres Molekül bezeichnet. Eine Vernetzung kann auch allein oder zusätzlich durch eine Ausbildung von Querverbindungen über Seitenketten zwischen den Polymeren erfolgen.

[0024] Der Begriff "reaktionsfähig" bezieht sich auf die Initiierung der Vernetzungsreaktion. Infolge der Vernetzung sind in der ersten Schicht und / oder in der zweiten Schicht vorhandene Zusatzstoffe wie beispielsweise Pigmente, aber auch Füllmaterial durch das vernetzbare Material fest eingebettet.

[0025] Die Aktivierung der photoreaktiven chemischen Verbindung erfolgt vorzugsweise durch eine Bestrahlung mindestens der reaktionsfähigen Bereiche mittels einer Laserstrahlung oder einer anderen geeigneten Strahlung. Diese Bestrahlung erfolgt vorzugsweise mit einer Bestrahlungseinheit, durch die eine hohe räumliche (bildliche) Auflösung erreichbar ist. Eine solche Bestrahlungseinheit ist beispielsweise ein Scanner oder ein DLP-Projektor (DLP = digital light processing). Für die Aktivierung wird beispielsweise Strahlung der Wellenlängenbereiche 310 bis 475 nm ausgewählt. Die Strahlung wird dabei bevorzugt aus den Wellenlängenbereichen 310 bis 365 nm oder 405 nm bis 475 nm, beispielsweise 460 nm, ausgewählt.

[0026] Es ist neben den vielfältigen Gestaltungsmöglichkeiten von Schicht zu Schicht außerdem die Möglichkeit gegeben, dass innerhalb einer einzelnen Schicht Materialeigenschaften, z. B. die Farbe, die Elastizität und / oder die elektrische Leitfähigkeit,

gezielt geändert werden können. Dabei können die Materialeigenschaften über die flächige Ausdehnung jeder ersten Schicht individuell eingestellt werden. Ermöglicht ist dies durch die Auswahl und die zweidimensionale Verteilung der photoreaktiven Verbindung in der zweiten Schicht. Es können in jeder zweiten Schicht auch verschiedene photoreaktive Verbindungen oder Mischungen dieser aufgebracht sein.

[0027] Die Füllmaterialien können dabei beispielsweise in Form von Stäbchen, Röhrchen, Kugeln, Vielecken, Fasern, Ringen und deren Mischungen vorliegen.

[0028] Als vernetzbares Material ist vorzugsweise ein Material aus einer Gruppe, beinhaltend Harze, beispielsweise Kunstharz wie Epoxidharz, Acrylate, beispielsweise Polymethylmethacrylat (PMMA), Biopolymere wie Celluloseacetat oder deren Gemische, ausgewählt.

[0029] Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es sehr vorteilhaft möglich, dass die erste Schicht jeweils mit einer Schichtdicke von höchstens 20 μ m, beispielsweise 10 μ m oder weniger als 10 μ m, ausgebracht wird.

[0030] Durch sehr geringe Schichtdicken sind die fertigen Schichtenfolgen bzw. aus den Schichtenfolgen bestehende Formkörper weitgehend oder gänzlich ohne Nachbearbeitungen verwendbar. Durch die Verringerung oder den Wegfall von Nachbearbeitungsschritten ist das erfindungsgemäße Verfahren trotz der zusätzlichen Schritte des Aufbringens von erster und zweiter Schicht sowie der erhöhten Anzahl der Schichten effizient durchführbar.

[0031] In weiteren Ausgestaltungen des Verfahrens wird die zweite Schicht zwar vollflächig aufgetragen, aber nur in den reaktionsfähigen Bereichen werden auch photoreaktive Verbindungen aufgebracht. Die übrigen Bereiche der zweiten Schicht sind quasi inert und dienen der räumlichen Fixierung der photoreaktiven Verbindung und / oder einer Überdeckung der ersten Schicht. Stützgeometrien oder Supportstrukturen (Support) können somit entfallen.

[0032] Ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Möglichkeit, eine Vielzahl verschiedener Füllmaterialien in die Paste der ersten Schicht einbetten zu können. Dadurch ist das Spektrum verarbeitbarer Füllmaterialien stark erweitert und es können Schichten mit spezifischen Eigenschaften hergestellt werden. Durch die gezielte Auswahl der Füllmaterialien, der Zusammensetzung der Paste, der Auswahl der vernetzbaren Materialien sowie der Schichtdicken sind eine große Auswahl möglicher Eigenschaften der Schichtenfolge eröffnet. Besonders günstig ist dabei, dass vor dem Aus-

bringen einer jeden ersten Schicht und vor dem Aufbringen einer jeden zweiten Schicht jeweils die Materialien vernetzbares Material, Füllmaterial und photoreaktive chemische Verbindung ausgewählt werden können. Mit jeder neuen ersten und zweiten Schicht können daher die erzielbaren Eigenschaften neu festgelegt werden.

[0033] Zur Erfüllung dieser Anforderungen wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der Ansatz verfolgt, in einem ersten Prozessschritt eine hochviskose Paste dünnschichtig (< 20 µm) auf einer ebenen Baufläche aufzubringen (erste Schicht). Im zweiten Prozessschritt erfolgt die ortsaufgelöste Zudosierung / Injektion von niedrigviskosen Additiven (zweite Schicht). Dies geschieht vorzugsweise mit Hilfe von Drucksystemen, die eine Dosierung von bis zu vier Additiven zulassen. Auf diese Weise können neben photoreaktiven Verbindungen wie Fotoinitiatoren / Inhibitoren zum Verbinden des Basismaterials z. B. auch Farben mit verschiedener Pigmentierung ortsaufgelöst zudosiert werden. Im polymeren Basiswerkstoff erfolgt die Einstellung der mechanischen Eigenschaften über feste Zusätze (Füllmaterialien) aus kristallinen (z. B. Glas, Keramik) oder organischen Materialien (z. B. Zellulose). Diese Füllmaterialien verbessern wesentlich die mechanischen Eigenschaften wie z. B. Abriebfestigkeit und damit die Lebensdauer der Produkte.

[0034] Um eine abschließende Durchhärtung der hergestellten Schichtenfolge zu erreichen und um beispielsweise verbliebene nicht vernetzte Reste wie Monomere oder reaktive Polymerreste zu vernetzen, wird eine abschließende Durchhärtung vorzugsweise dadurch bewirkt, dass nach einem Schritt d), also nach einer Herstellung der vollständigen Schichtenfolge, eine Bestrahlung der Schichten mit einer elektromagnetischen Strahlung erfolgt. Eine geeignete Strahlung hat z. B. eine Wellenlänge im Bereich der Wellenlängen der ultravioletten Strahlung (UV) von 300 nm und mehr, beispielsweise 355, 365, 385 oder 405 nm. Solche Vernetzungen finden auch zwischen Resten in verschiedenen Schichten der Schichtenfolge statt, so dass eine innige Verbindung der einzelnen Schichten durch kovalente Bindungen der entstehenden Polymere bewirkt ist. Die Bestrahlung der Schichten mit einer elektromagnetischen Strahlung dient daher der Vernetzung der aufgebrachten Schichten der Schichtenfolge. Eine solche nachträgliche Vernetzung mittels UV-Strahlung ist besonders bei niedrigen Anteilen an Füllmaterial und geringen Schichtdicken anwendbar. Als Alternative zur Vernetzung mittels UV-Strahlung sowie bei hohen Anteilen an Füllmaterial und / oder großen Schichtdicken ist eine nachträgliche Vernetzung mittels thermischer Strahlung, beispielsweise mittels IR-Strahlung, möglich.

[0035] Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Herstellung eines dreidimensionalen Körpers verwendet werden. Dabei wird bei jeder Wiederholung der Schritte b) bis d) die zweidimensionale Verteilung der reaktionsfähigen Bereiche entsprechend einem zu der Lage der ersten Schicht in der Schichtenfolge korrespondierenden Querschnitt des herzustellenden Körpers erzeugt. Solche korrespondierenden Querschnitte können z. B. in Form von Schichten eines digitalen Schnittmodels bereitgestellt werden.

[0036] Mit der beschriebenen Prozesskette ist es möglich, die Produktion von Unikaten und Kleinserien mit komplexen Geometrien, differenzierten Eigenschaftsbildern und dem Verwendungszweck entsprechenden Eigenschaften und Langlebigkeit im Produktentwicklungsprozess zu bewerkstelligen. Es besteht erstmalig die Möglichkeit, mit additiven Fertigungsverfahren endformnahe Produkte oder Endprodukte direkt herzustellen.

[0037] Bei dem Verfahren wird kein oder nur geringfügig Support für die erste Schicht benötigt. Durch die Viskosität der Paste wird die erste Schicht bzw. werden auch die nachfolgend aufgetragenen Schichten im Support gehalten. Die Füllstoffe erhöhen die Viskosität des zu verarbeitenden Materials und beeinflussen die Oberflächenspannung positiv, was die Erzeugung sehr dünner Schichten < 20 µm ermöglicht. Durch die dünnen Schichten sind die Teile weitestgehend nachbearbeitungsfrei (kein Schleifen, Polieren, Lackieren), was in der additiven Prozesskette erheblichen Fertigungsaufwand erspart. Bei allen additiven Verfahren birgt die Steigerung der Prozessgeschwindigkeit großes Potenzial zur Stückkostensenkung.

[0038] Die Einbindung der Füllstoffe in die Paste verhindert das Auftreten gefährlicher Stäube.

[0039] Im Vergleich zu anderen additiven Verfahren ist es ein kaltes Verfahren (keine thermische Beeinflussung).

[0040] Durch die Verwendung von biopolymeren Werkstoffen ist auch erstmalig das umweltschonende Wiederverwerten (recycling) der Prototypen möglich. Allein in Deutschland fallen beim Bau von Prototypen jährlich ca. eintausend Tonnen an, die als Restmüll entsorgt werden müssen.

[0041] Die Aufgabe wird außerdem durch eine Schichtenfolge aus einer Anzahl übereinander angeordneter erster und zweiter Schichten gelöst, wobei jede der ersten Schichten ein vernetzbares Material und wenigstens ein Füllmaterial enthält. Vernetzbare Materialien und Füllmaterialien sind vorstehend bereits beschrieben. Die zweiten Schichten enthalten je mindestens eine photoreaktive chemische Verbindung zur photochemischen Initiation einer Vernet-

zungsreaktion des vernetzbaren Materials. Nach der oben beschriebenen Aktivierung der photoreaktiven Verbindungen der zweiten Schichten sind die zweiten Schichten aufgrund der Reaktionen mit dem vernetzbaren Material der ersten Schichten kaum oder nicht als separate Schichten der erfindungsgemäßen Schichtenfolge zu erkennen. Die erfindungsgemäße Schichtenfolge erscheint daher als eine Schichtenfolge aus einer Anzahl übereinander angeordneter Schichten, wobei jede der Schichten ein vernetzbares Material und wenigstens ein Füllmaterial enthält.

[0042] In einer günstigen Ausführung der erfindungsgemäßen Schichtenfolge sind die einzelnen Schichten weniger als 20 µm dick. In weiteren Ausführungen können die Schichtdicken in einer Schichtenfolge unterschiedlich dick sein.

[0043] Es ist vorteilhaft möglich, dass die Zusammensetzungen der Schichten über die Abfolge der Schichten der Schichtenfolge verändert sind. Insbesondere können der Anteil sowie die Form und die Art des Füllmaterials bzw. der Füllmaterialien variiert sein.

[0044] Es ist neben den vielfältigen Gestaltungsmöglichkeiten von Schicht zu Schicht außerdem die Möglichkeit gegeben, dass innerhalb einer einzelnen Schicht Materialeigenschaften, z. B. Farbe oder Leitfähigkeit gezielt geändert werden können. Dabei können die Materialeigenschaften über die flächige Ausdehnung jeder Schicht individuell eingestellt werden. Ermöglicht ist dies durch die Auswahl und die zweidimensionale Verteilung der photoreaktiven Verbindung in der zweiten Schicht. Es können in jeder zweiten Schicht auch verschiedene photoreaktive Verbindungen aufgebracht sein, die zudem jeweils individuell zweidimensional verteilt sind.

[0045] Die Schichtenfolge kann auch auf einem definierten Körper aufgebaut werden. Der Körper kann einen vorgearbeiteten oder rohen Zustand aufweisen.

[0046] Eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung weist eine erste Beschichtungseinheit zum Ausbringen einer Paste als die erste Schicht, eine zweite Beschichtungseinheit zum Aufbringen einer zweiten Schicht auf eine zuvor ausgebrachte erste Schicht und eine Bestrahlungseinheit zur gesteuerten örtlichzeitlichen Bestrahlung von ersten und zweiten Schichten der Schichtenfolge auf

[0047] Die möglichen Zusammensetzungen der ersten und zweiten Schicht sind vorstehend beschrieben.

[0048] Die erste Beschichtungseinheit kann in einer Ausführung der Vorrichtung eine Rakelvorrichtung,

eine Vorrichtung zum Aufwalzen einer ersten Schicht oder eine spezielle Förder- und Dosiereinrichtung sein. Mittels der Vorrichtung kann vorteilhaft eine große Fläche, beispielsweise 500 bis 2000 cm², mit dem Basismaterial als erste Schicht aufgetragen werden.

[0049] Die erste Beschichtungseinheit kann mit mehreren unabhängig voneinander ansteuerbaren Kanälen zur Zuleitung der Paste zu mindestens einer Austrittsöffnung versehen sein. Eine Zusammensetzung der Paste kann je Kanal einstellbar sein. Durch einen Auftrag kleiner Mengen von Basismaterial (Paste) je Austrittsöffnung ist es vorteilhaft ermöglicht, dass die Paste räumlich sehr gezielt und variabel auftragbar ist und somit die Oberfläche der ersten Schicht strukturiert werden kann. Die Strukturierung bietet zusätzlich die Möglichkeit, die Eigenschaften innerhalb der betreffenden ersten Schicht, und im Endeffekt in der Schichtenfolge, gezielt einstellen zu können.

[0050] Die zweite Beschichtungseinheit kann ein Druckkopf sein. Dieser kann in einer besonders gestalteten Ausführung eine kammartige Form aufweisen und eine Anzahl von Austrittsöffnungen besitzen. Die zweite Beschichtungseinheit kann in einer weiteren Ausführung der Vorrichtung ein Druckkopf mit mehreren unabhängig voneinander ansteuerbaren Austrittsöffnungen sein. Durch die Austrittsöffnungen treten die photoreaktiven Verbindungen der zweiten Schicht aus und sind auf die erste Schicht auftragbar.

[0051] In Ausführungen einer solchen Vorrichtung ist wenigstens eine Positioniereinrichtung zur Positionierung der ersten Beschichtungseinheit und zweiten Beschichtungseinheit relativ zueinander vorhanden. Der ersten und der zweiten Beschichtungseinheit sind vorteilhaft Positioniereinrichtungen zugeordnet, mittels derer die erste und die zweite Beschichtungseinheit sehr genau zueinander ausgerichtet werden können. Die Positioniereinrichtungen können beispielsweise mechanische, piezoelektrische oder optische Positioniereinrichtungen sein, durch die eine Ausrichtung der Beschichtungseinheiten zueinander entweder statisch oder dynamisch erfolgen kann.

[0052] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Abbildungen und Ausführungsbeispielen näher beschrieben. Dabei zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Schichtenfolge mit ersten Schichten und zweiten Schichten sowie eines Schnittmodells,

Fig. 2 eine schematische Darstellung eines Formkörpers aus einer erfindungsgemäßen Schichtenfolge und

Fig. 3 ein erstes Ausführungsbeispiel einer Vorrichtung.

[0053] Die Abbildungen sind stark schematische Darstellungen und nicht maßstabsgetreu. Gleiche Bezugszeichen kennzeichnen gleiche technische Elemente.

[0054] In der Fig. 1 sind eine erste Schicht 1 und eine zweite Schicht 2 einer erfindungsgemäßen Schichtenfolge 3 gezeigt. Die erste Schicht 1 hat eine Dicke von 10 μm und enthält ein Epoxidharz als ein vernetzbares Material 5 (durch Kreuze symbolisiert). Zusätzlich sind in der ersten Schicht 1 Kohlenstoffnanoröhrchen als ein Füllmaterial 6 dispergiert. Die zweite Schicht 2 ist auf die erste Schicht 1 aufgedruckt (als Teilausschnitt gezeigt). Die zweite Schicht 2 ist durch eine photoreaktive Verbindung 7 (durch Punkte symbolisiert) gebildet, die in einer vorbestimmten zweidimensionalen Verteilung auf die erste Schicht 1 aufgedruckt ist. Weder das vernetzbare Material 5 noch die photoreaktive Verbindung 7 sind für sich allein reaktionsfähig.

[0055] Dort, wo die photoreaktive Verbindung 7 mit der ersten Schicht 1 in Kontakt gelangt, sind durch die zweidimensionale Verteilung der photoreaktiven Verbindung 7 in der zweiten Schicht 2 reaktionsfähige Bereiche 4 geschaffen (durch die rechteckige Fläche symbolisiert). Die reaktionsfähigen Bereiche 4 werden mit einer Strahlung 9 in Form einer Laserstrahlung beaufschlagt. In diesen reaktionsfähigen Bereichen 4 erfolgt eine Vernetzung des vernetzbaren Materials 5 und durch Wirkung der photoreaktiven Verbindung 7 unterhalb des reaktionsfähigen Bereichs 4 (durch den Quader symbolisiert). Nach der Vernetzung und einer Entfernung nicht vernetzten Materials ist nur noch die erste Schicht 1 physisch vorhanden und visuell oder mikroskopisch erkennbar.

[0056] In weiteren Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Strahlung einer anderen Lichtquelle, d.h. keine Laserstrahlung, verwendet. Dazu ist dann eine entsprechend gestaltete Bestrahlungseinheit 10 vorhanden.

[0057] Auf eine derart vernetzte Folge einer ersten Schicht 1 und einer zweiten Schicht 2 werden eine nächste erste Schicht 1 und eine nächste zweite Schicht 2 aufgetragen.

[0058] Die zweidimensionale Verteilung der photoreaktiven Verbindung 7 wird anhand eines digitalen Schnittmodells 12 festgelegt. Durch das Schnittmodell 12 ist eine herzustellende Schichtenfolge 3 virtuell in eine Anzahl von Schichten unterteilt, die in aufeinanderfolgenden Ebenen 12.1 angeordnet sind und den ersten Schichten 1 der Schichtenfolge 3 entsprechen. Anhand des Schnittmodells 12 werden je

Ebene 12.1 jeweils die erste Schicht 1 und die zweite Schicht 2 aufgetragen und die reaktionsfähigen Bereiche 4 anhand der zweidimensionalen Verteilung der photoreaktiven Verbindung 7 erzeugt und durch die Strahlung 9 vernetzt. Am Beispiel der Fig. 1 ist der dargestellte reaktionsfähige Bereich 4 der ersten Schicht 1 entsprechend der als unterste Ebene 12.1 u gezeigten Ebene 12.1 des Schnittmodells 12 geformt und dimensioniert. Nach der Vernetzung der ersten Schicht 1 entsprechend der untersten Ebene 12.1u des Schnittmodells 12 werden die erste Schicht 1 und die zweite Schicht 2 der nächsten Ebene 12.1 des Schnittmodels 12 auf die Folge bereits vernetzter erster Schichten 1 aufgetragen und, wie vorstehend beschrieben, die photoreaktive Verbindung 7 mittels der Strahlung 9 aktiviert und das vernetzbare Material 5 der jeweiligen ersten Schicht 1 in den reaktionsfähigen Bereichen 4 vernetzt.

[0059] Ein Beispiel eines Schnittmodells 12 ist in Fig. 1 vereinfacht gezeigt. Jede Schicht einer Ebene 12.1 des Schnittmodells 12 entspricht einer ersten Schicht 1 der herzustellenden Schichtenfolge 3 und ist dieser zugeordnet. Die zweidimensionale Form und Ausdehnung einer jeden Schicht wird maßstabsgetreu auf die herzustellende Schichtenfolge 3 übertragen, indem die zweidimensionale Verteilung der photoreaktiven Verbindung 7 jeder zweiten Schicht 2 anhand der zugeordneten Ebene 12.1 des Schnittmodells 12 vorgenommen wird.

[0060] In weiteren Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Anteile des vernetzbaren Materials 5, die Art, Form und die Anteile des Füllmaterials 6 sowie die Art und Menge der photoreaktiven Verbindung 7 in den ersten Schichten 1 und zweiten Schichten 2 eingestellt werden. Dazu ist es möglich, dass in dem Schnittmodell 12 zu jeder Ebene 12.1 Informationen zu den Dicken der ersten und zweiten Schichten 1 und 2 sowie zu deren Zusammensetzung und zweidimensionaler Verteilung abgelegt sind.

[0061] In der Fig. 2 ist beispielhaft eine Schichtenfolge 3 gezeigt, die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellt wurde. Die Ausdehnungen der reaktionsfähigen Bereiche 4 der ersten Schichten 1 sind entsprechend des Schnittmodells 12 gewählt und im oberen Bereich der Schichtenfolge 3 verschieden zu dem unteren Bereich, so dass im Ergebnis eine Schichtenfolge 3 mit einer Anzahl vernetzter erster Schichten 1 erhalten wird. Nach einer abschließenden Bestrahlung mit einer langwelligen Strahlung 9 zum Zwecke des Durchhärtens der Schichtenfolge 3 ist die Schichtenfolge 3 entsprechend dem Schnittmodell 12 hergestellt.

[0062] Nach dem Entfernen der nicht vernetzten Bereiche der ersten Schichten 1 wird ein Formkörper

13 (den Quader), bestehend aus der Schichtenfolge 3, erhalten. Der Formkörper 13 besteht aus einem Quader mit einem aufgesetzten Zylinder.

[0063] Nachfolgend wird aus Gründen der Übersichtlichkeit auf den unteren Teil des Formkörpers 13 Bezug genommen, der aus dem größeren Quader besteht. Die jeweiligen Füllmaterialien 6 sind symbolisch gezeigt.

[0064] In den zuunterst gezeigten ersten Schichten 1 sind als Füllmaterial 6 Kohlenstoffnanoröhrchen enthalten (nur in den betrachterseitigen Stirnflächen der Schichten gezeigt). Im mittleren Bereich des Formkörpers 13 sind Pflanzenfasern als Füllmaterial 6 enthalten. Der Übergang zwischen den beiden verschiedenen Füllmaterialien 6 ist hart und erfolgt von einer ersten Schicht 1 auf die Nächste. Im oberen Bereich sind in den ersten Schichten 1 Partikel von Aluminiumoxid als Füllmaterial 6 vorhanden (durch Kreise dargestellt).

[0065] In der obersten ersten Schicht 1 ist ein gradueller Wechsel des Füllmaterials 6 innerhalb einer ersten Schicht 1 gezeigt. Auf der rechten Seite sind ausschließlich Partikel von Aluminiumoxid als Füllmaterial 6 vorhanden, während auf der linken Seite ausschließlich mit Farbpigmenten gekoppelte Keramikpartikel als Füllmaterial 6 vorhanden sind. Der Übergang zwischen den beiden Füllmaterialien 6 innerhalb der obersten ersten Schicht 1 erfolgt graduell.

[0066] Eine Vorrichtung zur Herstellung einer Schichtenfolge 3 und eines Formkörpers 13 ist stark vereinfacht in **Fig. 3** dargestellt.

[0067] Wesentliche technische Elemente sind eine erste Beschichtungseinheit 14.1 zum Auftragen einer ersten Schicht 1 auf einem Support 8 (siehe Fig. 1) oder auf einer bereits vernetzten ersten Schicht 1, ein Druckkopf 15 als eine zweite Beschichtungseinheit 14.2 zum Auftragen der zweiten Schicht 2 in Form der photoreaktiven Verbindung 7 in einer zweidimensionalen Verteilung auf der jeweiligen ersten Schicht 1 und eine Bestrahlungseinheit 10 zur Bereitstellung einer Strahlung 9 und zur gerichteten Beleuchtung reaktionsfähiger Bereiche 4 mit der Strahlung 9.

[0068] Weiterhin ist eine Positioniereinrichtung 11 vorhanden, um die relativen Lagen von bereits vernetzten Bereichen einer ersten Schicht 1 und dem Druckkopf 15 zu kontrollieren und zu justieren, so dass dem oder den bereits vernetzten reaktionsfähigen Bereich(-en) 4 der ersten Schicht 1 die zweidimensionale Verteilung der photoreaktiven Verbindung 7 der darauf aufgetragenen zweiten Schicht 2 räumlich genau zugeordnet wird. Durch die Positioniereinrichtung 11 wird auch die relative Lage und

DE 10 2014 111 559 B4 2023.06.07

Ausrichtung der ersten Beschichtungseinheit 14.1 und des Druckkopfes 15 zueinander kontrolliert und gegebenenfalls mithilfe einer Steuerungseinheit 16 justiert.

[0069] Die erste Beschichtungseinheit 14.1 ist als eine Rakelvorrichtung ausgebildet. Die erste Schicht 1 wird durch Aufbringen einer Paste auf einen Support 8 (siehe Fig. 1) oder auf eine bereits vernetzte erste Schicht 1 und durch ein anschließendes Glätten mittels eines Rakels hergestellt. Mittels des Druckkopfes 15 wird die zweite Schicht 2 auf die erste Schicht 1 aufgedruckt, wobei die zweidimensionale Verteilung der photoreaktiven Verbindung 7 anhand des Schnittmodells 12 bestimmt ist. Die Bestrahlungseinheit 10, die Positioniereinrichtung 11, die erste Beschichtungseinheit 14.1 und der Druckkopf 15 stehen mit der Steuerungseinheit 16 in Verbindung. In der Steuerungseinheit 16 ist ein Schnittmodell 12 eines aus einer Schichtenfolge 3 zusammengesetzten Formkörpers 13 digital hinterlegt. Die Bestrahlungseinheit 10, die Positioniereinrichtung 11, die erste Beschichtungseinheit 14.1 und der Druckkopf 15 werden durch die Steuerungseinheit 16 entsprechend der in dem Schnittmodell 12 hinterlegten Daten angesteuert.

[0070] Jede der zweiten Schichten 2 wird mittels eines Druckkopfes 15 auf die jeweils vernetzte erste Schicht 1 aufgebracht. Anschließend werden mittels der Bestrahlungseinheit 10 die reaktionsfähigen Bereiche 4 bestrahlt, die photoreaktiven Verbindung 7 aktiviert und die Vernetzung des vernetzbaren Materials 5 durchgeführt.

Bezugszeichenliste

1	erste Schicht
2	zweite Schicht
3	Schichtenfolge
4	reaktionsfähiger Bereich
5	vernetzbares Material
6	Füllmaterial
7	photoreaktive Verbindung
8	Support
9	Strahlung
10	Bestrahlungseinheit
11	Positioniereinrichtung
12	Schnittmodell
12.1	Ebene
12.1u	unterste Ebene
13	Formkörper
14.1	erste Beschichtungseinheit

- 14.2 zweite Beschichtungseinheit
- 15 Druckkopf
- 16 Steuerungseinheit

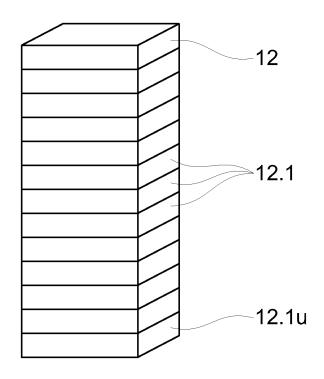
Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Herstellung einer Schichtenfolge (3) aus einer Anzahl von Schichten mit den Schritten:
- a) Bereitstellen einer hochviskosen Paste mit einer Viskosität von ≥ 10⁵ mPas, enthaltend mindestens ein vernetzbares Material (5) und mindestens ein Füllmaterial (6) in Form eines festen Zusatzes aus kristallinem oder organischem Material,
- b) Ausbringen der Paste in einer ersten Schicht (1) bei Raumtemperatur,
- c) Aufbringen einer zweiten Schicht (2), beinhaltend mindestens eine photoreaktive Verbindung (7) zur photochemischen Initiation einer Vernetzungsreaktion des vernetzbaren Materials (5) auf die erste Schicht (1), wobei die mindestens eine photoreaktive Verbindung (7) in der zweiten Schicht (2) in einer vorbestimmten zweidimensionalen Verteilung aufgebracht wird, sodass durch die zweidimensionale Verteilung der photoreaktiven Verbindung (7) reaktionsfähige Bereiche (4) der ersten Schicht (1) und der zweiten Schicht (2) geschaffen werden,
- d) Vernetzen des vernetzbaren Materials (5) durch eine Aktivierung der photoreaktiven Verbindung (7), wobei eine Vernetzung des vernetzbaren Materials (5) korrespondierend zu den reaktionsfähigen Bereichen (4) erfolgt, und
- e) Wiederholen der Schritte a) bis d) so lange, bis die Schichtenfolge (3) vollständig hergestellt ist.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Paste zum Ausbringen in einer der ersten Schichten (1) für wenigstens zwei der ersten Schichten (1) unterschiedliche Füllmaterialien (6) enthält.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Füllmaterial (6) ein Material aus einer Gruppe, beinhaltend die Materialien Glas, Keramik, Metall, Metalllegierungen, Glukose, Zellulose, Quarz, Aluminiumoxid, Biopolymere, zerkleinerte Pflanzenfasern, Graphen, Nanopartikel oder Mischungen mindestens zweier dieser Materialien, ausgewählt wird.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Material (5) aus einer Gruppe, beinhaltend Harze, Epoxide, Acrylate, Biopolymere oder deren Gemische, ausgewählt wird.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schicht

- (1) jeweils mit einer Schichtdicke von höchstens 20 µm ausgebracht wird.
- 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Ausbringen einer jeden ersten Schicht (1) und vor dem Aufbringen einer jeden zweiten Schicht (2) jeweils die Materialien vernetzbares Material (5), Füllmaterial (6) und photoreaktive Verbindung (7) ausgewählt werden.
- 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass nach einem Schritt d) eine Bestrahlung der Schichtenfolge (3) mit einer elektromagnetischen Strahlung (9) zur Vernetzung der aufgebrachten Schichten (1, 2) der Schichtenfolge (3) erfolgt.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



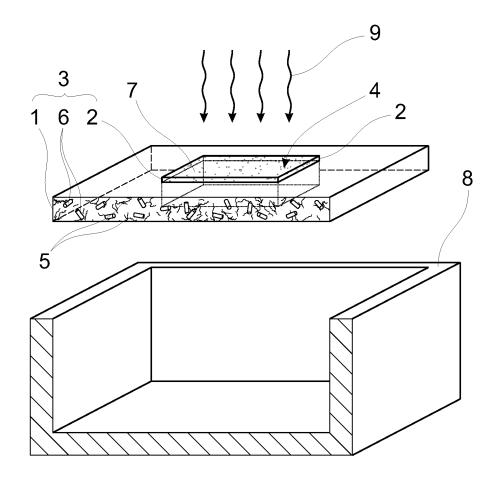


Fig. 1

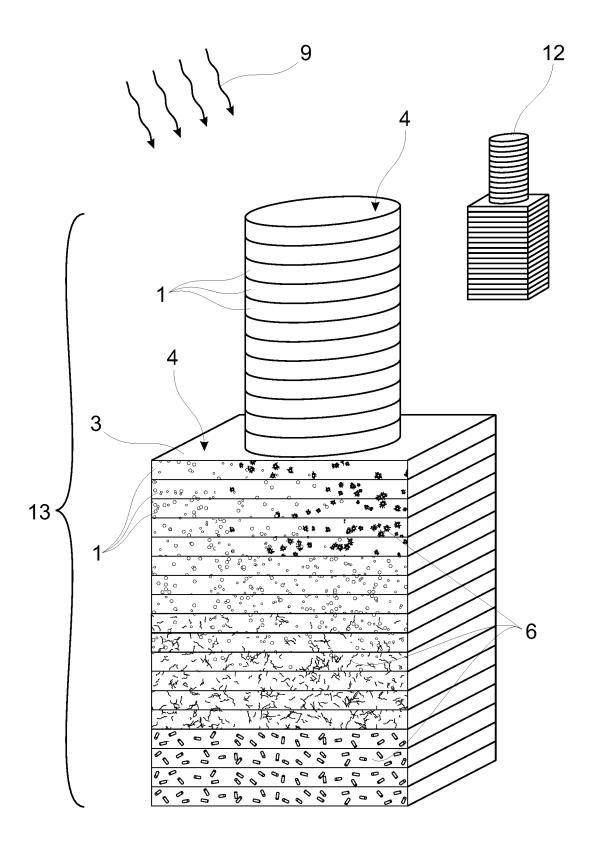


Fig. 2

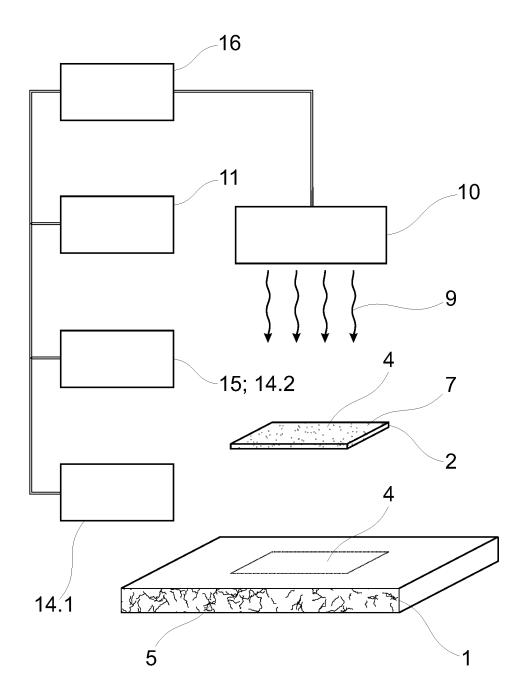


Fig. 3