

(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
05. Juli 2018 (05.07.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/122142 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
B29C 64/153 (2017.01) *B33Y 70/00* (2015.01)
B29C 64/118 (2017.01) *B33Y 10/00* (2015.01)
B33Y 80/00 (2015.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2017/084286
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
22. Dezember 2017 (22.12.2017)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
16207138.5 28. Dezember 2016 (28.12.2016) EP
16207145.0 28. Dezember 2016 (28.12.2016) EP
- (71) **Anmelder:** COVESTRO DEUTSCHLAND AG
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen (DE).
- (72) **Erfinder:** ACHTEN, Dirk; Salamanderweg 43, 51375 Leverkusen (DE). BÜSGEN, Thomas; Düsseldorfer Str. 165, 51063 Köln (DE). WEHRMANN, Rolf; Scheiblerstr. 93, 47800 Krefeld (DE). HEUER, Helmut, Werner; Heinrich-Brüning-Str. 153, 51371 Leverkusen (DE).
- (74) **Anwalt:** LEVPAT; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365 Leverkusen (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,

(54) **Title:** ADDITIVE FABRICATION PROCESS WITH A STRUCTURAL MATERIAL COMPRISING AN IR ABSORBER

(54) **Bezeichnung:** ADDITIVES FERTIGUNGSVERFAHREN MIT EINEM AUFBAUMATERIAL ENTHALTEND EINEN IR-ABSORBER

(57) **Abstract:** A process for manufacturing an article, comprising the step of manufacturing the article via an additive fabrication process from a structural material, is notable in that the structural material comprises a polymer selected from the following group: (co)polycarbonates, polyesters, polyester carbonates, polyformals, polyamides, polyethers, polyvinyl chloride, polymethyl (meth)acrylate, polystyrene or a combination of at least two thereof and an additive absorbing infrared radiation. The additive absorbing infrared radiation is selected for its chemical structure and its concentration in the structural material such that it reduces transmission by the structural material of light in the wavelength range between 600 nm and 1700 nm, determined on a sample 100 µm thick, by ≥ 2.5 percentage points relative to a structural material sample with a thickness of 100 µm that does not contain the additive absorbing infrared radiation. During the additive fabrication process the structural material is exposed at least temporarily to infrared radiation in the wavelength range between 600 nm and 1700 nm. An article obtainable by a process as described above is notable for its production from a structural material which comprises a polymer selected from the following group: (co)polycarbonates, polyesters, polyester carbonates, polyformals, polyamides, polyethers, polyvinyl chloride, polymethyl (meth)acrylate, polystyrene or a combination of at least two thereof and an additive absorbing infrared radiation, where the article, in the direction of its construction in the additive manufacturing process used to make it, has a tensile strength (ISO 527) which is > 30% to...100% of the tensile strength (ISO 527) of a specimen injection-moulded from the same structural material.

(57) **Zusammenfassung:** Ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands, umfassend den Schritt der Herstellung des Gegenstands mittels eines additiven Fertigungsverfahrens aus einem Aufbaumaterial, zeichnet sich dadurch aus, dass das Aufbaumaterial ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe: (Co)Polycarbonate, Polyester, Polyester carbonate, Polyformale, Polyamide, Polyether, Polyvinylchlorid, Polymethyl(meth)acrylat, Polystyrol oder einer Kombination aus mindestens zwei hiervon und ein Infrarot-Strahlung absorbierendes Additiv umfasst. Das Infrarot-Strahlung absorbierende Additiv ist hinsichtlich seiner chemischen Struktur und seiner Konzentration im Aufbaumaterial derart ausgewählt, dass es die Transmission des Aufbaumaterials für Licht im Wellenlängenbereich zwischen 600 nm und 1700 nm, bestimmt an einer 100 µm dicken Probe, um ≥ 2.5 Prozentpunkte gegenüber einer das Infrarot-Strahlung absorbierende Additiv nicht enthaltenden Probe des Aufbaumaterials mit einer Dicke von 100 µm verringert. Während des additiven Fertigungsverfahrens wird das Aufbaumaterial zumindest zeitweise Infrarot-Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 600 nm und 1700 nm ausgesetzt. Ein Gegenstand, erhältlich durch ein wie oben beschriebenes Verfahren, zeichnet sich dadurch aus, dass der Gegenstand aus einem Aufbaumaterial hergestellt ist, welches ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe: (Co)Polycarbonate, Polyester, Polyester carbonate, Polyformale, Polyamide, Polyether, Polyvinylchlorid, Polymethyl(meth)acrylat, Polystyrol oder einer Kombination aus mindestens zwei hiervon und ein Infrarot-Strahlung absorbierendes Additiv umfasst und wobei der Gegenstand in Aufbaurichtung des in seiner Herstellung eingesetzten additiven Herstellungsverfahrens eine Zugfestigkeit (ISO 527) aufweist, welche > 30% bis..., 100% der Zugfestigkeit (ISO 527) eines spritzgegossenen Probenkörpers aus dem gleichen Aufbaumaterial beträgt.

WO 2018/122142 A1

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)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
-

Additives Fertigungsverfahren mit einem Aufbaumaterial enthaltend einen IR-Absorber

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands, umfassend den Schritt der Herstellung des Gegenstands mittels eines additiven Fertigungsverfahrens aus einem Aufbaumaterial, wobei das Aufbaumaterial ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe:
5 (Co)Polycarbonate, Polyester, Polyestercarbonate, Polyformale, Polyamide, Polyether, Polyvinylchlorid, Polymethyl(meth)acrylat, Polystyrol oder einer Kombination aus mindestens zwei hiervon und ein Infrarot-Strahlung absorbierendes Additiv umfasst.

Der Einsatz von Polycarbonaten in additiven Fertigungsverfahren ("3D-Druckverfahren") ist grundsätzlich bekannt. So offenbart WO 2015/077053 A1 einen Gegenstand mit verringerter
10 Dichte umfassend eine thermoplastische Polycarbonat-Zusammensetzung. Der Gegenstand weist eine Dichte (ASTM D792-00) von 80% bis 99%, bezogen auf das Gewicht eines ähnlichen massiven Spritzgusskörpers ohne Hohlräume auf. Weiterhin weist der Gegenstand eine Mikrostruktur, bestimmt durch optische Mikroskopie, mit 1 Volumen-% bis 20 Volumen-% an Hohlräumen auf, wobei wenigstens 80% der Hohlräume solche mit einem großen Verhältnis von
15 Länge zu Breite sind und weniger als 20% der Hohlräume kugelförmige Hohlräume mit einem Durchmesser zwischen 10 und 100 Mikrometern sind. Die thermoplastische Polycarbonat-Zusammensetzung umfasst wenigstens 50 mol-% Bisphenol A und weist ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_w) von 10000 bis 50000, eine Glasübergangstemperatur T_g von 130 °C bis 180 °C, einen Gehalt an phenolischen OH-Gruppen von weniger als 50 ppm, einen
20 Halogengruppengehalt von unter 100 ppm und einen Diarylcarbonat-Gehalt von weniger als 1 Gewichts-% auf. Der Gegenstand wird mittels einer Monofilament-basierten additiven Herstellungstechnik gefertigt.

WO 2015/195527 A1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Gegenstands, in dem eine Mehrzahl von Schichten eines thermoplastischen Materials in einem vorbestimmten
25 Muster abgelegt wird, um den Artikel zu bilden. Das thermoplastische Material umfasst eine thermoplastische Zusammensetzung mit einem Schmelzflussindex von 30 Gramm/10 Minuten bis 75 Gramm/10 Minuten gemäß ASTM D1238-04 bei entweder 230 °C und 3.8 kg oder bei 300 °C und 1.2 kg. Das thermoplastische Material kann ein Polycarbonat-Homopolymer, ein Polycarbonat-Copolymer, ein Polyester oder deren Kombination sein.

30 WO 2015/193818 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands, in dem eine oder mehrere Schichten eines extrudierten Materials im geschmolzenen Zustand in einem vorbestimmten Muster abgelegt werden, wobei wenigstens eine der Schichten aus einem Aufbaumaterial gebildet ist. Das Aufbaumaterial wird einer effektiven Dosis ultravioletter Strahlung ausgesetzt, um eine Quervernetzung innerhalb des Gegenstands auszulösen. Das

Aufbaumaterial ist hierbei eine polymere Zusammensetzung, welche ein quervernetzbares Polycarbonat-Harz mit einer von einem Benzophenon abgeleiteten photoaktiven Gruppe enthält.

- WO 2010/090893 A1 beschäftigt sich mit passiven Möglichkeiten, um die Aufheizung von Innenräumen durch Sonneneinstrahlung zu verringern und betrifft einen transparenten
5 mehrschichtigen Gegenstand mit einer Kernschicht umfassend ein thermoplastisches Carbonatpolymer, einer ersten Schicht umfassend ein thermoplastisches Carbonatpolymer und ein Infrarot (IR) absorbierendes Additiv und einer zweiten Schicht umfassend ein thermoplastisches Carbonatpolymer und einen Ultraviolett- (UV-) Stabilisator. Die erste Schicht enthält kein UV absorbierendes Additiv und die zweite Schicht enthält kein IR absorbierendes Additiv.
- 10 WO 2013/057074 A1 betrifft Polymerzusammensetzungen zur Herstellung von Formteilen, insbesondere Brillen und Sichtschutzvorrichtungen, die den Vorgaben der EN 169 (Schweißerschutznorm) sowie der EN 1836/2005 (Signallichterkennung) genügen. Beschrieben wird eine Wärme absorbierende thermoplastische Formmasse enthaltend: A) 73.9750 bis 99.9948 Gew.-% mindestens eines transparenten thermoplastischen Kunststoffes; B) 0.05 bis 0.50 Gew.-%
15 mindestens eines UV-Stabilisators; C) 0 Gew. -Teile bis 1 ,00 Gew. -Teile mindestens eines Entformungsmittels; D) 0.0001 bis 0.500 Gew.-%, mindestens eines anorganischen IR-Absorbers, ausgenommen Ruß, bezogen auf den reinen anorganischen IR- Absorber; E) 0 bis 0.01 Gew.-% mindestens eines organischen IR-Absorbers; F) 0 bis 0.0150 Gew.-% Ruß; G) 0 bis 1.0 Gew.-% mindestens eines Thermostabilisators; H) 0 bis 7.0 Gew.-% mindestens eines Flammschutzmittels;
20 I) 0 bis 15.00 Gew.-% weitere Additive sowie K) 0.0001 bis 1.000 Gew.-% mindestens ein organisches Farbmittel oder organische Farbmittelkomplexe, wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A bis K sich zu 100 Gew.-% addiert. Der thermoplastische Kunststoff kann Polycarbonat sein.
- WO 2012/080397 A2 offenbart eine Infrarotstrahlung-(IR)-absorbierende Polymer-
25 Zusammensetzung enthaltend einen transparenten thermoplastischen Kunststoff, einen anorganischen Infrarotabsorber, nachfolgend auch als IR-Absorber bezeichnet, optional ein anorganisches nanoskaliges Pigment und die Kombination von mindestens einem organischen Farbmittel spezieller Struktur sowie die Herstellung und Verwendung der Polymer-Zusammensetzungen und die daraus hergestellten Erzeugnisse.
- 30 WO 2005/090056 A1 betrifft eine pulverförmige Zusammensetzung zur Verarbeitung in einem Verfahren zum schichtweisen Aufbau von dreidimensionalen Gegenständen mittels Laser, bei dem selektiv Bereiche der jeweiligen Pulverschicht aufgeschmolzen werden, wobei dass das Pulver zumindest ein Polymer und zumindest einen Absorber aufweist, wobei ein Laser mit einer Wellenlänge zwischen 100 und 3000 nm eingesetzt werden kann.

WO 2016/134224 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von sphärischen Polymerpartikeln, welche IR-Absorber enthalten können. Ein hieraus hergestellter Gegenstand kann ein 3D-gedruckter Gegenstand sein.

Polycarbonate haben einen geringen Kristallinitätsgrad, eine vergleichsweise hohe Schmelztemperatur und eine deutlich über Raumtemperatur liegende Glasübergangstemperatur. Diese Kombination der Eigenschaften bringt jedoch spezielle Herausforderungen für den Einsatz von Polycarbonaten in additiven Fertigungsverfahren mit sich. Hierbei handelt es sich insbesondere um die Haftung von einzelnen Strang- oder Partikellagen untereinander. Es kann der Fall eintreten, dass Polymerketten einer Lage sich nicht mehr mit Polymerketten einer vorherigen Lage verknäueln können. Ferner kann der Fall eintreten, dass die vorherige Lage bereits so weit abgekühlt ist, dass eine Wärmeübertragung zwischen der gerade aufgetragenen Lage und der vorigen Lage nicht ausreicht, um durch die inhärenten kohäsiven Eigenschaften des Materials eine zufriedenstellende Haftung der Lagen zu bewirken.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, mindestens einen Nachteil des Standes der Technik wenigstens zu einem Teil zu überwinden. Weiterhin stellt sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe, ein additives Herstellungsverfahren anzugeben, mit dem Polycarbonat-basierte Aufbaumaterialien mit einer verbesserten Haftung der einzelnen Lagen untereinander verarbeitet werden können.

Erfindungsgemäß gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1. Ein durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlicher Gegenstand ist in Anspruch 12 beansprucht. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben. Sie können beliebig kombiniert werden, sofern sich aus dem Kontext nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

Weiterhin erfindungsgemäß gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands, umfassend den Schritt der Herstellung des Gegenstands mittels eines additiven Fertigungsverfahrens aus einem Aufbaumaterial, welches sich dadurch auszeichnet, dass das Aufbaumaterial ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe: (Co)Polycarbonate, Polyester, Polyestercarbonate, Polyformale, Polyamide, Polyether, Polyvinylchlorid, Polymethyl(meth)acrylat, Polystyrol oder einer Kombination aus mindestens zwei hiervon und ein Infrarot-Strahlung absorbierendes Additiv umfasst, wobei das Infrarot-Strahlung absorbierende Additiv im Aufbaumaterial in einer Menge von ≥ 0.0005 bis ≤ 5.0 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Aufbaumaterials, vorhanden ist und wobei während des additiven Fertigungsverfahrens das Aufbaumaterial zumindest zeitweise Infrarot-Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 600 nm und 1700 nm ausgesetzt wird.

- 4 -

Ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands, umfassend den Schritt der Herstellung des Gegenstands mittels eines additiven Fertigungsverfahrens aus einem Aufbaumaterial, zeichnet sich dadurch aus, dass das Aufbaumaterial ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe: (Co)Polycarbonate, Polyester, Polyestercarbonate, Polyformale, Polyamide, Polyether, Polyvinylchlorid, Polymethyl(meth)acrylat, Polystyrol oder einer Kombination aus mindestens zwei hiervon und ein Infrarot-Strahlung absorbierendes Additiv umfasst, wobei das Infrarot-Strahlung absorbierende Additiv hinsichtlich seiner chemischen Struktur und seiner Konzentration im Aufbaumaterial derart ausgewählt ist, dass es die Transmission des Aufbaumaterials für Licht im Wellenlängenbereich zwischen 600 nm und 1700 nm, bestimmt an einer 100 µm dicken Probe, um ≥ 2.5 Prozentpunkte gegenüber einer das Infrarot-Strahlung absorbierende Additiv nicht enthaltenden Probe des Aufbaumaterials mit einer Dicke von 100 µm verringert. Während des additiven Fertigungsverfahrens wird das Aufbaumaterial zumindest zeitweise Infrarot-Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 600 nm und 1700 nm ausgesetzt.

Der herzustellende Gegenstand kann für sich alleine als Ziel des Herstellungsverfahrens dienen. Es ist aber auch möglich, dass der herzustellende Gegenstand Teil eines größeren Verbundes ist und dessen Herstellung einen Teilschritt in der Herstellung des Verbundes darstellt.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass der Gegenstand mittels eines additiven Fertigungsverfahrens („3D-Drucken“) aus einem Aufbaumaterial hergestellt wird. Das additive Fertigungsverfahren kann beispielsweise ausgewählt sein aus Schmelzschichtung (Fused Filament Fabrication, FFF oder Fused Deposition Modeling, FDM), Selective Laser Sintering, Selective Laser Melting oder High Speed Sintering.

Der Begriff „Schmelzschichtungsverfahren“ bezeichnet ein Fertigungsverfahren aus dem Bereich der additiven Fertigung, mit dem ein Werkstück schichtweise beispielsweise aus einem schmelzfähigen Kunststoff aufgebaut wird. Der Kunststoff kann mit oder ohne weitere Zusätze wie Fasern eingesetzt werden. Maschinen für das FDM/FFF gehören zur Maschinenklasse der 3D-Drucker. Dieses Verfahren basiert auf der Verflüssigung eines drahtförmigen Kunststoff- oder Wachsmaterials durch Erwärmung. Beim abschließenden Abkühlen erstarrt das Material. Der Materialauftrag erfolgt durch Extrusion mit einer in Bezug auf eine Fertigungsebene frei verfahrbaren Heizdüse. Dabei kann entweder die Fertigungsebene fix sein und die Düse ist frei verfahrbar oder eine Düse ist fix und ein Substrattisch (mit einer Fertigungsebene) kann verfahren werden oder beide Elemente, Düse und Fertigungsebene, sind verfahrbar. Die Geschwindigkeit mit der Untergrund und Düse zueinander verfahrbar sind liegt bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 200 mm/s. Die Schichtdicke liegt je nach Anwendungsfall in einem Bereich von 0.025 und 1.25 mm, der Austrittsdurchmesser des Materialstrahls (Düsenauslassdurchmesser) von der Düse beträgt typischerweise mindestens bei 0.05 mm.

- Bei der schichtweisen Modellherstellung verbinden sich damit die einzelnen Schichten zu einem komplexen Teil. Der Aufbau eines Körpers erfolgt üblich indem wiederholt, jeweils zeilenweise eine Arbeitsebene abgefahren wird (Bildung einer Schicht) und dann die Arbeitsebene „stapelnd“ nach oben verschoben wird (Bilden mindestens einer weiteren Schicht auf der ersten Schicht),
- 5 sodass eine Form schichtweise entsteht. Die Austrittstemperatur der Stoffmischungen aus der Düse kann beispielsweise 80 °C bis 420 °C betragen. Es ist zudem möglich, den Substrattisch und/oder einen gegebenenfalls vorhandenen Bauraum zu beheizen, beispielsweise auf 20 °C bis 250 °C. Hierdurch kann ein zu schnelles Abkühlen der aufgetragenen Schicht verhindert werden, sodass eine weitere, hierauf aufgetragene Schicht sich ausreichend mit der ersten Schicht verbindet.
- 10 Sinterverfahren sind im Kontext der vorliegenden Erfindung Verfahren, welche insbesondere thermoplastische Pulver nutzen, um Gegenstände schichtweise aufzubauen. Hierbei werden über einen so genannten Beschichter dünne Pulverschichten aufgetragen und anschließend mittels einer Energiequelle selektiv aufgeschmolzen. Das umgebende Pulver stützt dabei die Bauteilgeometrie. Komplexe Geometrien sind dadurch wirtschaftlicher zu fertigen als beim FDM-Verfahren. Zudem
- 15 können verschiedene Gegenstände eng gepackt im so genannten Pulverbett angeordnet beziehungsweise gefertigt werden. Aufgrund dieser Vorteile gelten pulverbasierte additive Fertigungsverfahren zu den wirtschaftlichsten additiven Herstellungsverfahren am Markt. Sie werden daher überwiegend von industriellen Nutzern verwendet. Beispiele für pulverbasierte additive Fertigungsverfahren sind das sogenannte Lasersintern (SLS, Selective Laser Sintering)
- 20 oder das High Speed Sintering (HSS). Sie unterscheiden sich untereinander in der Methode, um die Energie für das selektive Aufschmelzen in den Kunststoff einzutragen. Beim Lasersinterverfahren erfolgt der Energieeintrag über einen gelenkten Laserstrahl. Beim so genannten High Speed Sintering (HSS)-Verfahren erfolgt der Energieeintrag über Infrarot (IR)-Strahler in Kombination mit einem selektiv in das Pulverbett gedruckten IR-Absorber. Das so genannte Selective Heat
- 25 Sintering (SHS) nutzt die Druckeinheit eines konventionellen Thermodruckers, um thermoplastische Pulver selektiv aufzuschmelzen. Bevorzugt sind selektive Lasersinterverfahren (SLS).

Es ist erfindungsgemäß weiterhin vorgesehen, dass das Aufbaumaterial ein Polymer aus der zuvor genannten Gruppe und ein Infrarot-Strahlung absorbierendes Additiv umfasst. Das Infrarot-

30 Strahlung absorbierende Additiv („IR-Absorber“) dient dazu, die Temperatur des Polymers in einem für die Haftung an weiterem Polymer förderlichen Bereich zu halten beziehungsweise das Abkühlen des Polymers zu verlangsamen.

Während des additiven Fertigungsverfahrens wird das Aufbaumaterial zumindest zeitweise Infrarot-Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 600 nm und 1700 nm ausgesetzt. Hierbei

35 muss nicht der gesamte genannte Wellenlängenbereich abgedeckt werden, solange eine Absorption

- 6 -

der IR-Strahlung durch den Absorber stattfindet und somit das Polymer erwärmt wird. Beispielsweise kann der Wellenlängenbereich eines CO₂-Lasers (≥ 940 nm bis ≤ 1060 nm) ausgewählt werden.

Die Infrarot-Strahlung kann mittels einer IR-Strahlungsquelle in das Aufbaumaterial eingetragen
5 werden. Eine zuvor abgelegte Lage des Aufbaumaterials kann durch den vorhandenen IR-Absorber in Verbindung mit ohnehin präsen- ter Wärmestrahlung oder mit gezielt eingetragener Wärmestrahlung auf einer solchen Temperatur gehalten werden, dass die aktuelle Lage des Aufbaumaterials sich unter Ausbildung einer guten Haftung mit ihr verbindet.

Insbesondere kann das Aufbaumaterial einer zuvor abgelegten Lage des Aufbaumaterials auf einer
10 Temperatur oberhalb des Ansatzpunktes der Glasübergangstemperatur des Aufbaumaterials gehalten werden.

Das Verfahren kann so durchgeführt werden, dass eine Aufbaukammer, in der der Gegenstand aufgebaut wird, nicht mehr oder nur noch weniger beheizt werden muss. Dann lassen sich thermische Bauteilverformungen („Warping“) verringern oder ganz vermeiden.

15 Das IR-Strahlung absorbierende Additiv ist hinsichtlich seiner chemischen Struktur und seiner Konzentration im Aufbaumaterial gemäß einem ersten Gegenstand der Erfindung derart ausgewählt, dass es die Transmission (definiert als Verhältnis der Intensitäten des Lichts vor und nach Passieren der Probe) des Aufbaumaterials für Licht im Wellenlängenbereich zwischen 600 nm und 1700 nm, bestimmt an einer 100 μ m dicken Probe, um ≥ 2.5 Prozentpunkte, bevorzugt ≥ 5
20 Prozentpunkte, bevorzugt ≥ 10 Prozentpunkte, bevorzugt ≥ 15 Prozentpunkte und mehr bevorzugt ≥ 20 Prozentpunkte gegenüber einer das Infrarot-Strahlung absorbierende Additiv nicht enthaltenden Probe des Aufbaumaterials mit einer Dicke von 100 μ m verringert. Die Transmissionsmessungen können mit einem Spektralphotometer mit Photometerkugel gemäß ISO 13468-2 durchgeführt werden. Das IR-Strahlung absorbierende Additiv kann eine Einzelsubstanz
25 oder eine Mischung aus mehreren die IR-Strahlung absorbierenden Verbindungen sein.

Somit lässt sich die Auswahl eines geeigneten IR-Absorbers bevorzugt derart bewerkstelligen, dass zunächst die Transmission einer 100 μ m dicken Probe für Licht im Wellenlängenbereich zwischen 600 nm und 1700 nm, bevorzugt 800 nm und 1100 nm (nahes IR), bestimmt wird. Diese Probe besteht aus dem Aufbaumaterial, enthält jedoch keinen IR-Absorber. Hierbei kann beispielsweise
30 als Ergebnis erhalten werden, dass in dem untersuchten Wellenlängenbereich die Transmission maximal 85% und minimal 80% beträgt. Anschließend wird eine 100 μ m dicke Probe des Aufbaumaterials einschließlich IR-Absorber gemäß dem gleichen Verfahren hinsichtlich der Transmission im untersuchten Wellenlängenbereich vermessen. Hierbei kann als Ergebnis erhalten

werden, dass in diesem Wellenlängenbereich die Transmission maximal 35% und minimal 30% beträgt. Dann hat der hinzugefügte IR-Absorber die Transmission des Aufbaumaterials im betreffenden Wellenlängenbereich um maximal $85 - 30 = 55$ Prozentpunkte und minimal um $80 - 35 = 45$ Prozentpunkte verringert. Solch ein beispielhafter IR-Absorber wäre erfindungsgemäß
5 geeignet.

Als IR-Absorber kommen anorganische und/oder organische Verbindungen sowie Ruß in Frage. Bevorzugt sind die IR-Absorber ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Boriden, Wolframaten, Mischungen aus mindestens einem Borid und mindestens einem Wolframat, Ruß, organischen IR-Absorbern oder eine Kombination von mindestens zwei hiervon. Die Konzentration an IR-
10 Absorber kann beispielsweise ≥ 0.0005 bis ≤ 3.0 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Aufbaumaterials, betragen. Bevorzugt beträgt diese Konzentration ≥ 0.005 bis ≤ 2.5 Gewichts-%, besonders bevorzugt ≥ 0.01 bis ≤ 2 Gewichts-%.

Im Aufbaumaterial erfindungsgemäß vorgesehene Polymere sind (Co)Polycarbonate (PC), Polyester, Polyestercarbonate, Polyformale, Polyamide (PA), Polyether, Polyvinylchlorid (PVC),
15 Polymethyl(meth)acrylat (PMMA), Polystyrol (PS) oder eine Kombination aus mindestens zwei hiervon. Solche Polymere lassen sich als weitestgehend amorphe Polymere mit einer hohen Glasübergangstemperatur charakterisieren. Hierbei ist als Aufbaumaterial ein Polycarbonat-Polymer bevorzugt.

Polycarbonat (PC)-Polymere können sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sein;
20 die Polycarbonate können in bekannter Weise linear oder verzweigt sein. Erfindungsgemäß können auch Mischungen von Polycarbonaten verwendet werden. Die Polycarbonate können aromatische, aliphatische oder gemischt aromatisch/aliphatische Polycarbonat-Polymere sein. Die Herstellung der Polycarbonate erfolgt in bekannter Weise aus Diolen, Kohlensäurederivaten, gegebenenfalls Kettenabbrechern und Verzweigern.

25 Einzelheiten der Herstellung von Polycarbonaten sind in vielen Patentschriften niedergelegt. Beispielhaft sei hier auf Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, auf D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, H. Nouvertne, BAYER AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, Seiten 648-718 und schließlich auf U. Grigo, K.
30 Kirchner und P.R. Müller "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117-299 verwiesen. Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z.B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen, und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach

dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern und gegebenenfalls unter Verwendung von tri funktionellen oder mehr als tri funktionellen Verzweigern. Ebenso ist eine Herstellung über ein Schmelzpolymerisationsverfahren durch Umsetzung von Diphenolen mit beispielsweise Diphenylcarbonat möglich.

- 5 Für die Herstellung der Polycarbonate geeignete Diphenole sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyle, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, α - α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole, Phtalimidine abgeleitet von Isatin- oder Phenolphthaleinderivaten sowie deren
- 10 kernalkylierte, kernarylierte und kernhalogenierte Verbindungen. Bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Dimethyl-Bisphenol A, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, 2,4-Bis-
- 15 (3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und Dimethyl-Bisphenol A. Diese und weitere

20 geeignete Diphenole sind z.B. in US-A 3 028 635, US-A 2 999 825, US-A 3 148 172, US-A 2 991 273, US-A 3 271 367, US-A 4 982 014 und US-A 2 999 846, in DE-A 1 570 703, DE-A 2063 050, DE-A 2 036 052, DE-A 2 21 1 956 und DE-A 3 832 396. in FR-A 1 561 518, in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964" sowie in JP-A 62039/1986, JP-A 62040/1986 und JP-A 105550/1986 beschrieben.

- 25 Geeignete aliphatische Diole sind insbesondere solche der Formel $H[O-T]_n-OH$ wobei n eine Zahl zwischen 1 und 100, bevorzugt 1 bis 80 und besonders bevorzugt 1 bis 45 und T einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkyl-, Cycloalkylteil mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt. Bevorzugt sind gesättigte, lineare Alkyldiole mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 3 - 10 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt
- 30 mit 6-10 Kohlenstoffatomen und insbesondere auch 7-10 Kohlenstoffatomen.

Exemplarisch, aber nicht ausschließlich genannt seien 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Methylpentandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, 2-Ethyl-1,6-hexandiol, 2,3,5-Trimethyl-1,6-hexandiol, Cyclohexan-dimethanol, Neopentylglykol und Polyethylenglykol,

Polypropylenglykol, Polybutylenglykol sowie Polyetherpolyole, die durch Copolymerisation von z.B. Ethylenoxid und Propylenoxid erhalten wurden oder Polytetramethylenglykol, das durch ringöffnende Polymerisation von Tetrahydrofuran (THF) erhalten wurde, Di-, Tri-, und Tetrahexyletherglykol sowie Mischungen verschiedener Dirole.

- 5 Weiterhin können Additionsprodukte der Dirole mit Lactonen (Esterdirole) wie z.B. Caprolacton, Valerolacton etc. eingesetzt werden, sowie Mischungen der Dirole mit Lactonen, wobei eine einleitende Umesterung von Lactonen und Diolen nicht nötig ist.

Eingesetzt werden können auch die Additionsprodukte der beschriebenen Dirole mit Dicarbonsäuren wie z.B.: Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure etc. oder Ester der
 10 Dicarbonsäuren sowie Mischungen der Dirole mit Dicarbonsäuren bzw., Ester der Dicarbonsäuren, wobei eine einleitende Umesterung von Dicarbonsäure und den Diolen nicht nötig ist. Es können auch Mischungen verschiedener Dirole, Lactone und Dicarbonsäuren eingesetzt werden.

Bevorzugt werden in als aliphatische Dirole 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentandiol und Mischungen aus 1,6-Hexandiol und Caprolacton eingesetzt.

- 15 Im Fall der Homopolycarbonate wird nur ein Diol eingesetzt, im Fall der Copolycarbonate werden mehrere Dirole eingesetzt.

Geeignete Kohlensäurederivate sind beispielsweise Phosgen oder Diphenylcarbonat.

Geeignete Kettenabbrecher, die bei der Herstellung der Polycarbonate eingesetzt werden können, sind Monophenole. Geeignete Monophenole sind beispielsweise Phenol selbst, Alkylphenole wie
 20 Kresole, p-tert.-Butylphenol, Cumylphenol oder Mischungen aus mindestens zwei hiervon. Bevorzugte Kettenabbrecher sind die Phenole, welche ein- oder mehrfach mit C1- bis C30-Alkylresten, linear oder verzweigt, bevorzugt unsubstituiert, oder mit tert.-Butyl substituiert sind. Besonders bevorzugte Kettenabbrecher sind Phenol, Cumylphenol und/oder p-tert.-Butylphenol.

Die Menge an einzusetzendem Kettenabbrecher beträgt bevorzugt 0.1 bis 5 Mol-%, bezogen auf
 25 Mole an jeweils eingesetzten Diolen. Die Zugabe der Kettenabbrecher kann vor, während oder nach der Umsetzung mit einem Kohlensäurederivat erfolgen.

Geeignete Verzweiger sind die in der Polycarbonatchemie bekannten tri- oder mehr als trifunktionellen Verbindungen, insbesondere solche mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen. Geeignete Verzweiger sind beispielsweise 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-
 30 (4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenylisopropyl)-phenol, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, Tetra-(4-(4-

hydroxyphenylisopropyl)-phenoxy)-methan und 1,4-Bis-((4',4''-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Die Menge der gegebenenfalls einzusetzenden Verzweiger beträgt bevorzugt 0.05 Mol-% bis 2.00 Mol-%, bezogen auf Mole an jeweils eingesetzten Diolen.

- 5 Die Verzweiger können entweder mit den Diolen und den Kettenabbruchern in der wässrig alkalischen Phase vorgelegt werden oder in einem organischen Lösungsmittel gelöst vor der Phosgenierung zugegeben werden. Im Fall des Umesterungsverfahrens werden die Verzweiger zusammen mit den Diolen eingesetzt.

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind das Homopolycarbonat auf Basis von Bisphenol A, das
10 Homopolycarbonat auf Basis von 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und die Copolycarbonate auf Basis der beiden Monomere Bisphenol A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Zur Einarbeitung von Additiven wird das Polycarbonat-Polymer bevorzugt in Form von Pulvern, Granulaten oder aus Gemischen aus Pulvern und Granulaten eingesetzt. Das Aufbaumaterial kann
15 noch weitere Additive und/oder Füllstoffe (beispielsweise Glas- oder Carbonfasern, Silikate, Talk, Titandioxid, oder Bariumsulfat) Entformungs- und/ oder Flammschutzmittel, organische und anorganische Lichtstreuungsmittel, Stabilisatoren (beispielsweise Thermo- und/oder Lichtstabilisatoren) und dergleichen, aber auch weitere Polymere, enthalten. Der Gesamtgehalt an Additiven im Aufbaumaterial kann beispielsweise ≥ 0.01 Gewichts-% bis ≤ 10 Gewichts-%, bevorzugt ≥ 0.1
20 Gewichts-% bis ≤ 8 Gewichts-%, besonders bevorzugt 6 Gew.-% betragen. Der Gehalt an Füllstoffen kann beispielsweise ≥ 0.0 Gewichts-% bis ≤ 50 Gewichts-%, bevorzugt ≥ 3 Gewichts-% bis ≤ 40 Gewichts-%, betragen.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Infrarot-Strahlung absorbierende Additiv an der Oberfläche des Aufbaumaterials vor. Es kann zum Beispiel durch Mischen mit einem
25 partikelförmigen Aufbaumaterial oder durch Beschichtung eines FDM-Filaments auf die Oberfläche des Aufbaumaterials aufgetragen werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Infrarot-Strahlung absorbierende Additiv innerhalb des Aufbaumaterials verteilt. Das IR-Strahlung absorbierende Additiv kann insbesondere homogen im Aufbaumaterial verteilt sein. In der vorliegenden Erfindung werden die feinteiligen
30 IR-Absorber-Partikel vorzugsweise in Form einer Dispersion in die Polymermatrix eingebracht. Diese Dispersion verhindert die Reagglomeration und erleichtert die Einarbeitung in die thermoplastische Polycarbonat-Matrix. Polymerartige Dispergiermittel werden bevorzugt eingesetzt. Geeignete Polymer-basierte Dispergiermittel sind vor allem Dispergiermittel, die eine

hohe Lichttransmission aufweisen, wie z.B. Polyacrylate, Polyurethane, Polyether oder Polyester sowie davon abgeleitete Polymere. Als Dispergiermittel bevorzugt sind Polyacrylate, Polyether und Polyester-basierte Polymere. Bevorzugt werden hochtemperaturstabile Dispergiermittel eingesetzt.

Zur Herstellung von anorganischen IR-Absorber-Nanopartikeln kann der IR-Absorber mit den
5 unten beschriebenen Dispergiermitteln und weiteren organischen Lösemitteln, wie z.B. Toluol, Benzol oder ähnliche aromatische Kohlenwasserstoffe vermischt und in geeigneten Mühlen, wie z.B. Kugelmühlen, unter Zugabe von Zirkoniumoxid (z.B. mit einem Durchmesser von 0.3 mm) gemahlen werden, um die gewünschte Partikelgrößenverteilung herzustellen. Man erhält die Nanopartikel in Form einer Dispersion. Nach Mahlung können gegebenenfalls weitere
10 Dispergiermittel zugesetzt werden. Das Lösungsmittel wird bei erhöhten Temperaturen und reduziertem Druck entfernt.

Die Größe der Partikel kann mit Hilfe der Transmissionselektronenspektroskopie (TEM) bestimmt werden. Derartige Messungen an IR-Absorber-Nanopartikeln sind z.B. in Adachi et al., J. Am. Ceram. Soc. 2008, 91, 2897-2902, beschrieben.

15 Für den Einsatz in transparenten Thermoplasten können die so erhaltenen Partikel in einer organischen Matrix dispergiert werden, z.B. in einem Polycarbonat, und ggf. wie oben beschrieben in einer Mühle unter Verwendung geeigneter Hilfsstoffe wie z.B. Zirkoniumdioxid und ggf. unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Toluol, Benzol oder ähnlichen Kohlenwasserstoffen gemahlen werden.

20 Geeignete Polymer-basierte Dispergiermittel sind vor allem Dispergiermittel, die eine hohe Lichttransmission aufweisen, wie z.B. Polyacrylate, Polyurethane, Polyether, Polyester oder Polyesterurethane sowie davon abgeleitete Polymere.

Als Dispergiermittel bevorzugt sind Polyacrylate, Polyether und Polyester-basierte Polymere, wobei als hochtemperaturstabile Dispergiermittel Polyacrylate wie z.B. Polymethylmethacrylat
25 oder Polymethylacrylat (zusammen benannt als Polymethyl(meth)acrylat) und Polyester besonders bevorzugt sind. Es können auch Mischungen dieser Polymere oder auch Copolymere auf Acrylatbasis eingesetzt werden. Derartige Dispergierhilfsmittel und Methoden zur Herstellung von Wolframatdispersionen sind z.B. in der JP 2008214596 sowie in Adachi et al. J. Am. Ceram. Soc. 2007, 90 4059- 4061, beschrieben.

30 Geeignete Dispergiermittel sind kommerziell erhältlich. Insbesondere sind Dispergiermittel auf Polyacrylat-Basis geeignet. Derart geeignete Dispergiermittel sind z.B. unter den Handelsnamen EFKA®, z.B. EFKA®4500 und EFKA®4530 bei BASF SE, Ludwigshafen, DE erhältlich. Polyesterhaltige Dispergiermittel sind ebenfalls geeignet. Sie sind beispielsweise unter den

Handelsnamen Solperse®, z.B. Solperse®22000, 24000SC, 26000, 27000 von Avecia erhältlich. Ferner sind polyetherhaltige Dispergiermittel z.B. unter den Handelsnamen Disparlon®DA234 und DA325 der Firma Kusumoto Chemicals bekannt. Auch Polyurethan-basierte Systeme sind geeignet. Polyurethan-basierte Systeme sind unter dem Handelsnamen EFKA®4046, EFKA®4047 von
5 BASF Ludwigshafen erhältlich. Texaphor®P60 und P63 sind entsprechende Handelsnamen der Cognis/BASF SE, DE.

Die Menge des IR-Absorbers im Dispergiermittel kann 0.2 Gew.-% bis 80.0 Gew.-%, bevorzugt 1.0 Gew.-% - 40.0 Gew.-%, weiter bevorzugt 5 Gew.-% - 35 Gew.-%, und am stärksten bevorzugt 10 Gew.-% - 30 Gew.-% betragen, bezogen auf die eingesetzte Dispersion des anorganischen IR-
10 Absorbers. In der Gesamtzusammensetzung der gebrauchsfertigen IR-Absorberformulierung können neben dem IR-Absorber-Reinstoff und dem Dispergiermittel noch weitere Hilfsstoffe wie zum Beispiel Zirkoniumdioxid sowie Restlösemittel wie zum Beispiel Toluol, Benzol oder ähnliche aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Infrarot-Strahlung absorbierende Additiv
15 ausgewählt aus der Gruppe: Boride, Wolframate, Mischungen aus mindestens einem Borid und mindestens einem Wolframat, Ruß, organischer IR-Absorber oder eine Kombination von mindestens zwei hiervon.

Als anorganische IR-Absorber geeignet sind insbesondere Materialien auf Basis feinteiliger Boride, wie z.B. Lanthanhexaborid, da sie über eine breite Absorptionsbande verfügen. Derartige Boride
20 auf Basis von La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Y, Sm, Eu, Er, Tm, Yb, Lu, Sr, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W und Ca sind z.B. in DE 10392543 oder EP 1 559 743 beschrieben.

Ferner sind IR-absorbierende Additive aus der Gruppe der Wolframverbindungen bekannt, die über eine im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten anorganischen IR-Absorbern auf Borid-Basis geringere Eigenabsorption im sichtbaren Spektralbereich verfügen, wobei
25 insbesondere Zink-dotierte Wolframverbindungen mit erhöhter Langzeitstabilität bevorzugt verwendet werden.

Unter den anorganischen IR-Absorbern sind insbesondere Lanthanhexaborid und Cäsiumwolframate sowie Zink-dotierte Cäsiumwolframate bevorzugt.

Die Herstellung und der Einsatz dieser Absorber in thermoplastischen Materialien beispielsweise in
30 H. Takeda, K. Adachi, J. Am. Ceram. Soc. 90, 4059 - 4061, (2007), WO 2005037932, JP 2006219662, JP 2008024902, JP 2008150548, WO 2009/059901 und JP 2008214596 beschrieben.

Bevorzugt handelt es sich bei IR-Absorbern auf Wolframatbasis um IR-Absorber vom Typ:

b1) W_yO_z (W = Wolfram, O = Sauerstoff; $z/y = 2.20 - 2.99$) und/oder

b2) $M_xW_yO_z$ (M = H, He, Alkalimetall, Erdalkalimetall, Metall aus der Gruppe der Seltenen Erden, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi; $x/y = 0.001-1.000$; $z/y = 2.2-3.0$),
 5 wobei als M die Elemente H, Cs, Rb, K, Tl, In, Ba, Li, Ca, Sr, Fe und Sn bevorzugt sind, wobei hiervon Cs ganz besonders bevorzugt ist. Besonders bevorzugt sind $Ba_{0,33}WO_3$, $Tl_{0,33}WO_3$, $K_{0,33}WO_3$, $Rb_{0,33}WO_3$, $Cs_{0,33}WO_3$, $Na_{0,33}WO_3$, sowie deren Gemische. In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die alleinige Verwendung von $Cs_{0,33}WO_3$ als anorganischem IR Absorber ganz besonders bevorzugt. Ebenfalls bevorzugt sind Cs/W-
 10 Verhältnisse von 0.20 und 0.25, wobei die vorgenannten Wolframverbindungen vom Typ b1) und b2) nachfolgend als Wolframate bezeichnet werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform mit dotierten Wolframateen handelt es sich um Substanzen vom Typ $Zn_wM_xW_yO_z$ (M = mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, He, Alkalimetall, Erdalkalimetall, Metall aus der Gruppe der Seltenen Erden, Mg,
 15 Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi; $x/y = 0.001-1.000$; $z/y = 2.2-3.0$; $w = 0.001 - 0.015$), wobei als M die Elemente H, Cs, Rb, K, Tl, In, Ba, Li, Ca, Sr, Fe und Sn bevorzugt sind, wobei hiervon Cs ganz besonders bevorzugt ist. Weiterhin besonders bevorzugt ist Zink-dotiertes $Ba_{0,33}WO_3$, $Tl_{0,33}WO_3$, $K_{0,33}WO_3$, $Rb_{0,33}WO_3$, $Cs_{0,33}WO_3$, $Na_{0,33}WO_3$, $Na_{0,75}WO_3$, sowie deren
 20 Gemische.

Kommen IR-Absorber auf Borid-basis zum Einsatz, so sind nanoskalige anorganische IR-Absorber Partikel auf Boridbasis bevorzugt, vorzugsweise ein Metallborid, wobei das Metall ausgewählt aus der Gruppe der folgenden Elemente La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Y, Sm, Eu, ER, Tm, Yb, Lu, Sr, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W und Ca. Die Form des Hexaborids ist besonders bevorzugt. Insbesondere
 25 bevorzugt sind Lanthanhexaborid (LaB_6), Praseodymiumborid (PrB_6), Neodymiumborid (NdB_6), Ceriumborid (CeB_6), Terbiumborid (TbB_6), Dysprosiumborid (DyB_6), Holmiumborid (HoB_6), Yttriumborid (YB_6), Samariumborid (SmB_6), Europiumborid (EuB_6), Erbiumborid (ErB_6), Thuliumborid (TmB_6), Ytterbiumborid (YbB_6), Lutetiumborid (LuB_6), Strontiumborid (SrB_6), Calciumborid (CaB_6), Titaniumborid (TiB_2), Zirconiumborid (ZrB_2), Hafniumborid (HfB_2),
 30 Vanadiumborid (VB_2), Tantalumborid (TaB_2), Chromborid (CrB und CrB_2), Molybdänborid (MoB_2 , Mo_2B_5 und MoB), Wolframborid (W_2B_5), oder Kombinationen von mindestens zwei dieser Boride. Ganz besonders bevorzugt sind Boride auf Basis von Lanthanhexaborid (LaB_6) oder Mischungen enthaltend Lanthanhexaborid.

Der Partikeldurchmesser (ermittelt durch TEM/Transmissionselektronenmikroskopie) der

- anorganischen IR-Absorber ist vorzugsweise kleiner als 200 nm, weiter bevorzugt kleiner als 100 nm und stärker bevorzugt kleiner als 50 nm, wobei der Partikeldurchmesser jeweils bevorzugt größer als 5 nm, weiter bevorzugt größer als 10 nm ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der durchschnittliche Teilchendurchmesser zwischen 15 nm bis 25 nm. Die
- 5 Partikel sind im sichtbaren Bereich des Spektrums durchlässig, wobei durchlässig bedeutet, dass die Absorption dieser IR-Absorber im sichtbaren Bereich des Lichts verglichen mit der Absorption im IR-Bereich gering ist und der IR-Absorber zu keiner deutlich erhöhten Trübung oder deutlichen Verminderung der Transmission (im sichtbaren Bereich des Lichts) der Zusammensetzung oder dem jeweiligen Endprodukt führt.
- 10 Die Oberfläche der IR-Absorber-Partikel kann behandelt sein. So kann die Oberfläche mit einem Silan behandelt oder mit einer Titan-basierten, Zirkonium-basierten Schicht oder ähnlichen Schichten versehen sein. Durch diese Behandlung kann die Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit erhöht werden. Diese Art von Beschichtung erhöht die Langzeitstabilität bezüglich der IR-Absorption und ist z.B. in US 2005/0161642 beschrieben. In einer bevorzugten
- 15 Ausführungsform sind die IR-Absorber-Partikel auf Borid- oder Wolframatbasis mit Titanitrid beschichtet.
- Besonders bevorzugt werden Mischungen von LaB₆ mit Cäsiumwolframat eingesetzt.
- Das Verhältnis von LaB₆ zu Cäsiumwolframat ist vorzugsweise von 1:6 bis 1:12, weiter bevorzugt von 1:8 bis 1:10.
- 20 Die Verhältnisse sind jeweils bezogen auf den Feststoffanteil des reinen IR-Absorbers.
- Geeignete zusätzliche organische Infrarot-Absorber sind nach Stoffklassen z.B. in M. Matsuoka, Infrared Absorbing Dyes, Plenum Press, New York, 1990 beschrieben.
- Davon sind Quaterylene, Perylene, Phthalocyanine und Naphthalocyanine besonders geeignet.
- Aufgrund der verbesserten Löslichkeit in Thermoplasten sind Phthalocyanine und
- 25 Naphthalocyanine mit sterisch anspruchsvollen Seitengruppen vorzuziehen, wie beispielsweise Phenyl, Phenoxy, Alkylphenol, Alkylphenoxy, tert-Butyl, (-S-Phenyl), -NH-Aryl, -NH-Alkyl und ähnliche Gruppen.
- Insbesondere bevorzugt ist Lumogen IR 765 (CAS-No. 943969-69-5; EG Nr. 454-270-3), Lumogen IR 788 (EG Nr. 451-660-5 / CAS-Nr. 333304-54-4) der BASF Ludwigshafen sowie
- 30 Excolor HA 1 ((Octaanilinooctafluorophthalocyanato)oxovanadium) der Nippon Shokubai.

Ruß gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein schwarzer pulverförmiger Feststoff, der je nach

Qualität und Verwendung im Wesentlichen aus Kohlenstoff besteht. Der Kohlenstoffgehalt von Ruß liegt im Allgemeinen bei 80.0 bis 99.9 Gew.-%. Bei nicht oxidativ nachbehandelten Rußen beträgt der Kohlenstoffgehalt bevorzugt 96.0 bis 95.5 Gew.-%. Durch Extraktion des Rußes mit organischen Lösungsmitteln, beispielsweise mit Toluol, können Spuren organischer
5 Verunreinigungen auf dem Ruß entfernt werden und dadurch der Kohlenstoffgehalt auch auf größer als 99.9 Gew.-% erhöht werden. Bei oxidativ nachbehandelten Rußen kann der Sauerstoffgehalt bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-% betragen.

Ruß besteht aus meist kugelförmigen Primärpartikeln mit einer Größe von bevorzugt 10 bis 500 nm. Diese Primärpartikeln sind zu kettenförmigen oder verzweigten Aggregaten
10 zusammengewachsen. Bei den Aggregaten handelt es sich im Allgemeinen um die kleinste in einem Dispergierungsverfahren zerteilbare Einheit des Rußes. Viele dieser Aggregate lagern sich wiederum durch intermolekulare (van-der-Waalsche) Kräfte zu Agglomeraten zusammen. Durch Variation der Herstellbedingungen können sowohl die Größe der Primärteilchen als auch deren Aggregation (Struktur) gezielt eingestellt werden. Unter Struktur versteht der Fachmann dabei die
15 Art der dreidimensionalen Anordnung der Primärpartikel in einem Aggregat. Von einer "hohen Struktur" spricht man bei Rußen mit stark verzweigten und vernetzten Aggregatstrukturen; bei weitgehend linearen, das heißt wenig verzweigten und vernetzten Aggregatstrukturen spricht man dagegen von "niedriger Struktur".

Als ein Maß für die Struktur eines Rußes wird im Allgemeinen die Öl-Adsorptions-Zahl gemessen
20 nach ISO 4656 mit Dibutylphthalat (DBP) angegeben. Dabei ist eine hohe (Öl-Adsorptions-Zahl ein Indikator für eine hohe Struktur.

Die Primärpartikelgröße eines Rußes lässt sich beispielsweise mittels Rasterelektronenmikroskopie ermitteln. Als ein Maß für die Primärpartikelgröße eines Rußes dient aber auch die BET-Oberfläche des Rußes bestimmt nach ISO 4652 mit Stickstoffadsorption. Dabei ist eine hohe BET-Oberfläche
25 ein Indikator für eine kleine Primärpartikelgröße.

Die Dispergierbarkeit der Agglomerate eines Rußes hängt von der Primärpartikelgröße und der Struktur der Aggregate ab, wobei mit abnehmender Primärpartikelgröße und abnehmender Struktur die Dispergierbarkeit des Rußes in der Regel abnimmt.

Als technisches Produkt wird Industrieruß durch unvollständige Verbrennung oder Pyrolyse von
30 Kohlenwasserstoffen hergestellt. Verfahren zur Herstellung von Industrieruß sind literaturbekannt. Bekannte Verfahren zur Herstellung von Industrierußen sind insbesondere das Furnace-, Gasruß-, Flammruß-, Acetylenruß- und Thermalruß-Verfahren.

Die Partikelgrößenverteilung der Primärteilchen sowie die Größe und Struktur der

Primärteilchenaggregate bestimmen die Eigenschaften wie Farbtiefe, Grundton und Leitfähigkeit des Rußes. Leitruße besitzen dabei in der Regel kleine Primärteilchen und weitverzweigte Aggregate. Farbruße sind in der Regel Ruße mit sehr kleinen Primärpartikeln und werden oft nach der Herstellung nach einem der zuvor genannten Prozesse einer nachträglichen Oxidation unterzogen. Die dadurch auf die Rußoberfläche aufgebrauchten oxidischen Gruppen sollen dabei die Verträglichkeit mit den Harzen, in denen die Farbruße eingebracht und dispergiert werden sollen, erhöhen.

Es kommen bevorzugt Farbruße zum Einsatz. In bevorzugter Ausführungsform besitzen diese eine mittlere Primärpartikelgröße bestimmt durch Rasterelektronenmikroskopie von weniger als 100 nm bevorzugt von 10 bis 99 nm, weiter bevorzugt von 10 bis 50 nm, besonders bevorzugt von 10 bis 30 nm, insbesondere von 10 bis 20 nm. Die besonders feinteiligen Farbruße sind daher im erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt, da die mit einer bestimmten Menge an Ruß erzielbare Farbtiefe und UV-Beständigkeit mit abnehmender Primärpartikelgröße zunimmt, andererseits aber auch deren Dispergierbarkeit abnimmt, weswegen insbesondere solche feinstteiligen Ruße einer Verbesserung in Bezug auf die Dispergierbarkeit bedürfen.

Die bevorzugt zum Einsatz kommenden Farbruße besitzen eine BET-Oberfläche bestimmt nach ISO 4652 durch Stickstoffadsorption von bevorzugt mindestens 20 m²/g, weiter bevorzugt von mindestens 50 m²/g, besonders bevorzugt von mindestens 100 m²/g, insbesondere von mindestens 150 m²/g.

Bevorzugt zum Einsatz kommende Farbruße sind darüber hinaus charakterisiert durch eine Öl-Adsorptions-Zahl gemessen nach ISO 4656 mit Dibutylphthalat (DBP) von bevorzugt 10 bis 200 ml/100 g, weiter bevorzugt von 30 bis 150 ml/100 g, besonders bevorzugt von 40 bis 120 ml/100 g, insbesondere von 40 bis 80 ml/100 g. Die Farbruße mit niedriger Öl-Adsorptions-Zahl erzielen in der Regel eine bessere Farbtiefe und sind insofern bevorzugt, lassen sich aber andererseits im Allgemeinen schwieriger dispergieren, weswegen insbesondere solche Ruße einer Verbesserung in Bezug auf die Dispergierbarkeit bedürfen.

Die zum Einsatz kommenden Ruße können und werden bevorzugt in pelletisierter oder geperlter Form eingesetzt. Die Perlung beziehungsweise Pelletisierung erfolgt dabei nach literaturbekannten Verfahren und dient einerseits der Erhöhung der Schüttdichte und der besseren Dosier(Fließ)eigenschaften, andererseits aber auch der Arbeitshygiene. Die Pellets beziehungsweise Perlen werden dabei in ihrer Härte bevorzugt so eingestellt, dass sie zwar Transport und Förderprozesse bei der Dosierung weitgehend unbeschadet überstehen, andererseits jedoch bei Einwirkung größerer mechanischer Scherkräfte, wie sie beispielsweise in handelsüblichen Pulvermischgeräten und/oder Compoundieraggregaten wirken, wieder vollständig

in die Agglomerate zerschneiden.

Kommerziell erhältliche und im Sinne der Erfindung geeignete Ruße sind unter einer Vielzahl von Handelsnamen und Formen, wie Pellets oder Pulver, erhältlich. So sind geeignete Ruße unter den Handelsnamen BLACK PEARLS®, als nass-verarbeitete Pellets unter den Namen ELFTEX®,
5 REGAL® und CSX®, und in einer flockigen Erscheinungsform unter MONARCH®, ELFTEX®, REGAL® und MOGUL® - alle erhältlich von Cabot Corporation.

Insbesondere bevorzugt sind Ruße, die unter dem Handelsnamen BLACK PEARLS® (CAS-Nr. 1333-86-4) gehandelt werden.

Ruße im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind neben ihrer farbgebenden Wirkung auch als IR-
10 Absorber zu verstehen.

Die IR-Absorber, insbesondere bevorzugt anorganische IR-Absorber können auch in Form von Gemischen untereinander verwendet werden. So sind im Falle von Mischungen Zusammensetzungen bevorzugt, die zwei bis einschließlich fünf, und besonders bevorzugt zwei oder drei, unterschiedliche IR-Absorber enthalten.

15 Die IR-Absorber können so zusammengestellt werden, dass ein maximaler Absorptionsbereich durch die Maxima der einzelnen IR-Absorber abgedeckt wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Infrarot-Strahlung absorbierende Additiv im Aufbaumaterial in einer Menge von ≥ 0.0005 Gewichts-% bis ≤ 3 Gewichts-% (bevorzugt ≥ 0.005 Gewichts-% bis ≤ 2.5 Gewichts-%, ≥ 0.01 Gewichts-% bis ≤ 2 Gewichts-%), bezogen auf
20 das Gesamtgewicht des Aufbaumaterials, enthalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bestrahlt während der Herstellung des Gegenstands mittels des additiven Fertigungsverfahrens aus dem Aufbaumaterial eine Infrarot-Strahlungsquelle das Aufbaumaterial mit Infrarot-Strahlung. Vorzugsweise wird selektiv die Oberfläche einer bereits aufgebauten Lage des Aufbaumaterials bestrahlt und somit selektiv
25 aufgeheizt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das Aufbaumaterial ein Polycarbonat, welches ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von ≥ 25000 bis ≤ 40000 g/mol aufweist. Die Bestimmung des Molekulargewichts erfolgt durch Gelpermeationschromatographie in Methylenchlorid bei 25 °C gegen Polycarbonat-Standards.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die Herstellung des Gegenstands mittels des additiven Fertigungsverfahrens die Schritte:

- 18 -

- Auftragen einer Schicht aus, das Aufbaumaterial aufweisenden, Partikeln auf eine Zielfläche;
- Einwirken von Energie auf einen ausgewählten Teil der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstands, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden;
- Wiederholen der Schritte des Auftragens und des Einwirkens von Energie für eine Mehrzahl von Schichten, so dass die verbundenen Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden.

Gemäß dieser Ausführungsform handelt es sich um ein Pulversinter- oder Pulverschmelzverfahren. Ist die Anzahl der Wiederholungen für Auftragen und Bestrahlen hinreichend gering, kann auch von einem zweidimensionalen Gegenstand gesprochen werden, der aufgebaut werden soll. Solch ein zweidimensionaler Gegenstand lässt sich auch als Beschichtung charakterisieren. Beispielsweise können zu dessen Aufbau ≥ 2 bis ≤ 20 Wiederholungen für Auftragen und Bestrahlen durchgeführt werden.

Es ist bevorzugt, dass mindestens 90 Gewichts-% der Partikel einen Teilchendurchmesser von ≤ 0.25 mm, bevorzugt ≤ 0.2 mm, besonders bevorzugt ≤ 0.15 mm aufweisen. Die Energiequelle zum Verbinden der Teilchen kann elektromagnetische Energie wie zum Beispiel UV- bis IR-Licht sein. Denkbar ist auch ein Elektronenstrahl. Das Verbinden der Partikel im bestrahlten Teil der Partikelschicht erfolgt üblicherweise durch (teilweises) Aufschmelzen eines (teil)kristallinen Materials und Verbinden des Materials beim Abkühlen. Es ist aber auch möglich, dass andere Gestaltumwandlungen der Partikel wie ein Glasübergang, das heißt das Erwärmen des Materials auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur, eine Verbindung der Partikel der Partikel untereinander bewirken.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das Einwirken von Energie auf einen ausgewählten Teil der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden, den folgenden Schritt:

- Bestrahlen eines ausgewählten Teils der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, mit einem Energiestrahle, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden.

Diese Verfahrensform kann als selektives Sinterverfahren, insbesondere als selektives Lasersinterverfahren (SLS) angesehen werden. Der Energiestrahle zum Verbinden der Teilchen kann ein Strahl elektromagnetischer Energie wie zum Beispiel ein „Lichtstrahl“ von UV- bis IR-Licht sein. Vorzugsweise ist der Energiestrahle ein Laserstrahl, besonders bevorzugt mit einer Wellenlänge zwischen 600 nm und 15 μ m. Der Laser kann als Halbleiterlaser oder als Gaslaser ausgeführt sein.

Denkbar ist auch ein Elektronenstrahl. Vorzugsweise erfolgt das Einwirken von Energie mittels eines IR-Lasers, so dass auch das erfindungsgemäß vorgesehene zumindest Zeitweise Aussetzen des Aufbaumaterials mit Infrarot-Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 600 nm und 1700 nm hierdurch verwirklicht wird.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die Herstellung des Gegenstands mittels des additiven Fertigungsverfahrens die Schritte:

- Auftragen eines Filaments eines zumindest teilweise geschmolzenen Aufbaumaterials auf einen Träger, so dass eine Lage des Aufbaumaterials erhalten wird, welche einem ersten ausgewählten Querschnitt des Gegenstands entspricht;

- 10 - Optional Auftragen eines Filaments des zumindest teilweise geschmolzenen Aufbaumaterials auf eine zuvor aufgetragene Lage des Aufbaumaterials, so dass eine weitere Lage des Aufbaumaterials erhalten wird, welche einem weiteren ausgewählten Querschnitt des Gegenstands entspricht und welche mit der zuvor aufgetragenen Lage verbunden ist;

- Optional Wiederholen des Schritts des Auftragens eines Filaments des zumindest teilweise geschmolzenen Aufbaumaterials auf eine zuvor aufgetragene Lage des Aufbaumaterials, bis der
15 Gegenstand gebildet ist.

- Bei dieser Ausführungsform handelt es sich um ein Schmelzschichtungs- oder Fused Deposition Modeling (FDM)-Verfahren. Ist die Anzahl der Wiederholungen für das Auftragen hinreichend gering, kann auch von einem zweidimensionalen Gegenstand gesprochen werden, der aufgebaut
20 werden soll. Solch ein zweidimensionaler Gegenstand lässt sich auch als Beschichtung charakterisieren. Beispielsweise können zu dessen Aufbau ≥ 1 bis ≤ 20 Wiederholungen für das Auftragen durchgeführt werden.

- Die einzelnen Filamente, welche aufgetragen werden, können einen Durchmesser von $\geq 30 \mu\text{m}$ bis $\leq 2000 \mu\text{m}$ aufweisen, bevorzugt $\geq 40 \mu\text{m}$ bis $\leq 1000 \mu\text{m}$ und besonders bevorzugt $\geq 50 \mu\text{m}$ bis \leq
25 $500 \mu\text{m}$.

- Der erste Schritt dieser Ausführungsform des Verfahrens betrifft den Aufbau der ersten Lage auf einen Träger. Anschließend wird der zweite Schritt so lange ausgeführt, in dem auf zuvor aufgetragene Lagen des Aufbaumaterials weitere Lagen aufgetragen werden, bis das gewünschte Endergebnis in Form des Gegenstands erhalten wird. Das zumindest teilweise aufgeschmolzene
30 Aufbaumaterial verbindet sich mit bereits bestehenden Lagen des Materials, um eine Struktur in z-Richtung aufzubauen. Es ist aber möglich, dass nur eine Lage des Aufbaumaterials auf einen Träger aufgetragen wird. In dieser Ausführungsform wird vorzugsweise die jeweils zuletzt aufgetragene

Schicht des Aufbaumaterials durch eine IR-Strahlungsquelle wie einem Nernst-Stift, Globar, Chromnickellegierungen, Quecksilberhochdrucklampen oder Wolframlampen der erfindungsgemäß vorgesehenen IR-Strahlung ausgesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren innerhalb eines Bauraums durchgeführt und die Temperatur des Bauraums ist ≥ 10 °C (bevorzugt ≥ 25 °C, mehr bevorzugt ≥ 50 °C) geringer als die Glasübergangstemperatur T_g des Aufbaumaterials (bestimmt durch DSC gemäß DIN EN ISO 11357 bei einer Heizrate von 10 °C/min). Damit ist besonders bei komplexen und großen Bauteilen mit langer Fertigungszeit eine deutlich geringere thermische Belastung und bessere Maßhaltigkeit des Bauteils verbunden. In Pulversinterverfahren können die Pulver bei deutlich geringerer Bauraumtemperatur verarbeitet werden. Somit kann ein ungewolltes Versintern von Pulver unterhalb der (aktivierten) Oberfläche vermieden werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Oberflächentemperatur einer in dem additiven Fertigungsverfahren zuletzt aufgetragenen Lage des Aufbaumaterials größer oder gleich einer Temperatur, welche in einer dynamisch-mechanischen Analyse des Aufbaumaterials (gemäß ISO 6721-10 bei einer Kreisfrequenz von 1/s) einem Schnittpunkt einer gedachten Geraden in dem Abschnitt der Kurve des Speichermoduls E' , welche einem glasartigen Zustand des Aufbaumaterials entspricht, und einer gedachten Gerade in dem Abschnitt der Kurve des Speichermoduls E' , in der der Speichermodul E' abfällt und einen Glasübergang anzeigt, entspricht. Diese Temperatur wird in der Literatur auch als „Onset“-Temperatur bei der Bestimmung der Glasübergangstemperatur anhand der E' -Kurve in einer dynamisch-mechanischen Analyse bezeichnet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform nimmt während des Verfahrens die Temperatur des abgelegten Aufbaumaterials von der Oberfläche hin zu tieferen Schichten ab. So hat in einer besonders bevorzugten Ausführungsform die zehnte Schicht unterhalb der obersten Schicht eine Temperatur, die ≤ 3 °C bevorzugt ≤ 5 °C und besonders bevorzugt ≤ 8 °C unterhalb der Temperatur der obersten Lage liegt.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Gegenstand, erhalten durch ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei der Gegenstand aus einem Aufbaumaterial hergestellt ist, welches ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe: (Co)Polycarbonate, Polyester, Polyestercarbonate, Polyformale, Polyamide, Polyether, Polyvinylchlorid, Polymethyl(meth)acrylat, Polystyrol oder einer Kombination aus mindestens zwei hiervon und ein Infrarot-Strahlung absorbierendes Additiv umfasst und wobei der Gegenstand in Aufbaurichtung des in seiner Herstellung eingesetzten additiven Herstellungsverfahrens eine Zugfestigkeit (ISO 527) aufweist, welche $\geq 30\%$ (bevorzugt $\geq 40\%$, mehr bevorzugt $\geq 50\%$) bis $\leq 100\%$ der

Zugfestigkeit (ISO 527) eines spritzgegossenen Probenkörpers aus dem gleichen Aufbaumaterial beträgt. Diese Zugfestigkeiten im additiv gefertigten Gegenstand betreffen somit die Haftung einzelner Lagen des Aufbaumaterials zueinander.

Beispiele

- 5 Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, wobei die hier beschriebenen Bestimmungsmethoden für alle korrespondierenden Größen in der vorliegenden Erfindung zur Anwendung kommen, sofern nichts Gegenteiliges beschrieben worden ist.

IR Absorber KHDS 872-G2 ist Lanthanhexaborit wurde bezogen von "*Sumitomo Metal Mining Co. Ltd.*"

- 10 Polycarbonat Makrolon® 3108 gemäß Datenblatt Ausgabe 30.11.2017 wurde bezogen von *Covestro Deutschland AG*

Beispiel 1: Herstellung von pulverförmigen Aufbaumaterialien

Folgende zwei Pulver wurden hergestellt:

- 15 Pulver 1: wurde aus Makrolon® 3108 bezogen von durch Cryomahlen hergestellt ($d_{50} = 73 \mu\text{m}$).

Pulver 2: wurde durch Mischung von Pulver 1 mit 0,01 Gew.-% IR Absorber *KHDS 872-G2* hergestellt und in einem Überkopfmixer homogenisiert.

- Das kryogene Mahlen des Makrolon® 3108 wurde in einer kegelförmigen (Rotor/Stator) Mühle mit flüssigem Stickstoff gemahlen. Dafür wurden Makrolon® 3108 Granulen mit flüssigem Stickstoff vorgekühlt und mit einem großen Überschuss Stickstoff in die Mühle gegeben, um die Temperatur nicht über $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ während des Mahlens steigen zu lassen. Das Mahlerzeugnis wurde anschließend durch mindestens ein Sieb mit der Größe von $125 \mu\text{m}$ gesiebt. 50 Gew.-% des Pulvers hatten einen Durchmesser von kleiner ca. $73 \mu\text{m}$ (gemessen mittels Laserbeugung mit der HELOS – Partikelgrößenanalyse).

- 25 Die Pulver 1 und 2 wurden jeweils separat in einer Aluminiumschale ca. 5 mm hoch eingefüllt. Beide Pulver wurden einer Nahinfrarot (NIR) Strahlung ausgesetzt. Dazu wurde der Trockner *Cefla Finishing Drycoat 300P* verwendet. Die Pulver wurden für 50 s dem NIR-Licht ausgesetzt, die Leistung der NIR-Quelle betrug 20 kW. Mit einer Bestrahlungsfläche von 50 cm x 200 cm im Trockner resultiert eine Leistungsdichte von ca. 2 W/cm^2 Die Lufttemperatur im Trockner lag während der Bestrahlung zwischen 110°C und $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Im Gegensatz zu Pulver 1, das nach der Bestrahlung in pulverförmigem Zustand wie ursprünglich

- 22 -

eingefüllt verblieben ist, war die Oberfläche des Pulvers 2 zusammengesintert. Es wurde ein Film mit einer Schichtdicken von ca. 1 mm gebildet.

Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass nur das erfindungsgemäße Pulver 2 bei den gewählten Bedingungen gesintert wird, während das nicht-erfindungsgemäße Pulver 1 im
5 ursprünglichen Pulverzustand verbleibt.

Beispiel 2:

Das Pulver 2 gemäß Beispiel 1 wurde in einer Aluminiumschale ca. 5 mm hoch eingefüllt. Die Hälfte der Schale wurde mit einem Aluminiumdeckel abgedeckt. Die Schale wurde der NIR-Strahlung in einem Trockner *Cefla Finishing Drycoat 300P* ausgesetzt. Das Pulver wurde für 50 s
10 dem NIR-Licht ausgesetzt, die Leistung der NIR-Quelle betrug wiederum 20 kW.

Im Bereich, in dem das Pulver ohne Abdeckung direkt der IR Strahlung ausgesetzt wurde, wurde die Oberfläche des Pulvers zusammengesintert. Es wurde ein dünner Film mit einer Schichtdicken von ca. 1 mm gebildet.

In dem Bereich, in dem das Pulver abgedeckt und nicht direkt der IR Strahlung ausgesetzt war, war
15 das Pulver im losen Zustand wie ursprünglich eingefüllt verblieben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands, umfassend den Schritt der Herstellung des Gegenstands mittels eines additiven Fertigungsverfahrens aus einem Aufbaumaterial,

dadurch gekennzeichnet, dass

- 5 das Aufbaumaterial ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe: (Co)Polycarbonate, Polyester, Polyestercarbonate, Polyformale, Polyamide, Polyether, Polyvinylchlorid, Polymethyl(meth)acrylat, Polystyrol oder einer Kombination aus mindestens zwei hiervon

und ein Infrarot-Strahlung absorbierendes Additiv umfasst,

- wobei das Infrarot-Strahlung absorbierende Additiv hinsichtlich seiner chemischen Struktur und seiner Konzentration im Aufbaumaterial derart ausgewählt ist, dass es die Transmission des Aufbaumaterials für Licht im Wellenlängenbereich zwischen 600 nm und 1700 nm, bestimmt an
10 einer 100 µm dicken Probe, um ≥ 2.5 Prozentpunkte gegenüber einer das Infrarot-Strahlung absorbierende Additiv nicht enthaltenden Probe des Aufbaumaterials mit einer Dicke von 100 µm verringert

- 15 und wobei während des additiven Fertigungsverfahrens das Aufbaumaterial zumindest zeitweise Infrarot-Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 600 nm und 1700 nm ausgesetzt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Infrarot-Strahlung absorbierende Additiv an der Oberfläche des Aufbaumaterials vorliegt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Infrarot-Strahlung
20 absorbierende Additiv innerhalb des Aufbaumaterials verteilt ist.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Infrarot-Strahlung absorbierende Additiv ausgewählt ist aus der Gruppe: Boride, Wolframate, Mischungen aus mindestens einem Borid und mindestens einem Wolframat, Ruß, organischer IR-Absorber oder eine Kombination von mindestens zwei hiervon.

- 25 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Infrarot-Strahlung absorbierende Additiv im Aufbaumaterial in einer Menge von ≥ 0.0005 Gewichts-% bis ≤ 3 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Aufbaumaterials, enthalten ist.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass während der Herstellung des Gegenstands mittels des additiven Fertigungsverfahrens aus dem Aufbaumaterial
30 eine Infrarot-Strahlungsquelle das Aufbaumaterial mit Infrarot-Strahlung bestrahlt.

- 24 -

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbaumaterial ein Polycarbonat umfasst, welches ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von ≥ 25000 bis ≤ 40000 g/mol aufweist.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung des
- 5 Gegenstands mittels des additiven Fertigungsverfahrens die Schritte umfasst:
- Auftragen einer Schicht aus, das Aufbaumaterial aufweisenden, Partikeln auf eine Zielfläche;
 - Einwirken von Energie auf einen ausgewählten Teil der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstands, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden;
 - Wiederholen der Schritte des Auftragens und des Einwirkens von Energie für eine Mehrzahl von
- 10 Schichten, so dass die verbundenen Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Einwirken von Energie auf einen ausgewählten Teil der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden, den folgenden Schritt umfasst:
- 15 - Bestrahlen eines ausgewählten Teils der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, mit einem Energiestrahle, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung des Gegenstands mittels des additiven Fertigungsverfahrens die Schritte umfasst:
- 20 - Auftragen eines Filaments eines zumindest teilweise geschmolzenen Aufbaumaterials auf einen Träger, so dass eine Lage des Aufbaumaterials erhalten wird, welche einem ersten ausgewählten Querschnitt des Gegenstands entspricht;
- Optional Auftragen eines Filaments des zumindest teilweise geschmolzenen Aufbaumaterials auf eine zuvor aufgetragene Lage des Aufbaumaterials, so dass eine weitere Lage des Aufbaumaterials
- 25 erhalten wird, welche einem weiteren ausgewählten Querschnitt des Gegenstands entspricht und welche mit der zuvor aufgetragenen Lage verbunden ist;
- Optional Wiederholen des Schritts des Auftragens eines Filaments des zumindest teilweise geschmolzenen Aufbaumaterials auf eine zuvor aufgetragene Lage des Aufbaumaterials, bis der Gegenstand gebildet ist.

- 25 -

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren innerhalb eines Bauraums durchgeführt wird und die Temperatur des Bauraums ≥ 10 °C geringer ist als die Glasübergangstemperatur T_g des Aufbaumaterials (bestimmt durch DSC gemäß DIN EN ISO 11357 bei einer Heizrate von 10 °C/min).

5 12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die
Oberflächentemperatur einer in dem additiven Fertigungsverfahren zuletzt aufgetragenen Lage des
Aufbaumaterials größer oder gleich einer Temperatur ist, welche in einer dynamisch-mechanischen
Analyse des Aufbaumaterials (gemäß ISO 6721-10 bei einer Kreisfrequenz von 1/s) einem
Schnittpunkt einer gedachten Geraden in dem Abschnitt der Kurve des Speichermoduls E' , welche
10 einem glasartigen Zustand des Aufbaumaterials entspricht, und einer gedachten Gerade in dem
Abschnitt der Kurve des Speichermoduls E' , in der der Speichermodul E' abfällt und einen
Glasübergang anzeigt, entspricht.

13. Gegenstand, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch**
gekennzeichnet, dass der Gegenstand aus einem Aufbaumaterial hergestellt ist, welches ein
15 Polymer ausgewählt aus der Gruppe: (Co)Polycarbonate, Polyester, Polyestercarbonate,
Polyformale, Polyamide, Polyether, Polyvinylchlorid, Polymethyl(meth)acrylat, Polystyrol oder
einer Kombination aus mindestens zwei hiervon und ein Infrarot-Strahlung absorbierendes Additiv
umfasst und wobei der Gegenstand in Aufbaurichtung des in seiner Herstellung eingesetzten
additiven Herstellungsverfahrens eine Zugfestigkeit (ISO 527) aufweist, welche $\geq 30\%$ bis $\leq 100\%$
20 der Zugfestigkeit (ISO 527) eines spritzgegossenen Probenkörpers aus dem gleichen
Aufbaumaterial beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/084286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B29C64/153 B29C64/118
 ADD. B33Y80/00 B33Y70/00 B33Y10/00

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 B33Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	DE 199 18 981 A1 (BAYER AG [DE]) 2 November 2000 (2000-11-02) page 2, line 56 - line 59 page 4, line 16 - line 21 claims 1, 10, 11	1,3-9, 11,13 2,10,12
X A	----- WO 2005/090056 A1 (DEGUSSA [DE]; MONSHEIMER SYLVIA [DE]; GREBE MAIK [DE]; GOERING RAINER) 29 September 2005 (2005-09-29) cited in the application page 5, line 10 - line 23 page 6, line 4 - line 17 page 8, line 1 - line 17 page 9, line 22 - line 29 ----- -/--	1-9,11, 13 10,12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 8 March 2018	Date of mailing of the international search report 16/03/2018
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/084286

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2015/028523 A1 (JAKER VITTORIO L [US] ET AL) 29 January 2015 (2015-01-29) paragraph [0040] paragraph [0156] - paragraph [0158] -----	1,3-6, 10,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/084286

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19918981	A1	02-11-2000	
		AU 4548200 A	10-11-2000
		BR 0010074 A	15-01-2002
		CA 2371181 A1	02-11-2000
		CN 1348408 A	08-05-2002
		CZ 20013851 A3	13-03-2002
		DE 19918981 A1	02-11-2000
		EP 1173314 A2	23-01-2002
		JP 2002542080 A	10-12-2002
		KR 20010114248 A	31-12-2001
		MX PA01010931 A	21-06-2002
		TR 200102922 T2	21-02-2002
		WO 0064653 A2	02-11-2000

WO 2005090056	A1	29-09-2005	
		DE 102004012683 A1	06-10-2005
		WO 2005090056 A1	29-09-2005

US 2015028523	A1	29-01-2015	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B29C64/153 B29C64/118 ADD. B33Y80/00 B33Y70/00 B33Y10/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B29C B33Y		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	DE 199 18 981 A1 (BAYER AG [DE]) 2. November 2000 (2000-11-02) Seite 2, Zeile 56 - Zeile 59 Seite 4, Zeile 16 - Zeile 21 Ansprüche 1, 10, 11	1,3-9, 11,13 2,10,12
X A	----- WO 2005/090056 A1 (DEGUSSA [DE]; MONSHEIMER SYLVIA [DE]; GREBE MAIK [DE]; GOERING RAINER) 29. September 2005 (2005-09-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 10 - Zeile 23 Seite 6, Zeile 4 - Zeile 17 Seite 8, Zeile 1 - Zeile 17 Seite 9, Zeile 22 - Zeile 29 ----- -/--	1-9,11, 13 10,12
<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
8. März 2018		16/03/2018
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 Pierre, Nathalie

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2015/028523 A1 (JAKER VITTORIO L [US] ET AL) 29. Januar 2015 (2015-01-29) Absatz [0040] Absatz [0156] - Absatz [0158] -----	1,3-6, 10,13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/084286

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19918981	A1	02-11-2000	
		AU 4548200 A	10-11-2000
		BR 0010074 A	15-01-2002
		CA 2371181 A1	02-11-2000
		CN 1348408 A	08-05-2002
		CZ 20013851 A3	13-03-2002
		DE 19918981 A1	02-11-2000
		EP 1173314 A2	23-01-2002
		JP 2002542080 A	10-12-2002
		KR 20010114248 A	31-12-2001
		MX PA01010931 A	21-06-2002
		TR 200102922 T2	21-02-2002
		WO 0064653 A2	02-11-2000

WO 2005090056	A1	29-09-2005	
		DE 102004012683 A1	06-10-2005
		WO 2005090056 A1	29-09-2005

US 2015028523	A1	29-01-2015	KEINE
