

(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
2. September 2004 (02.09.2004)

PCT

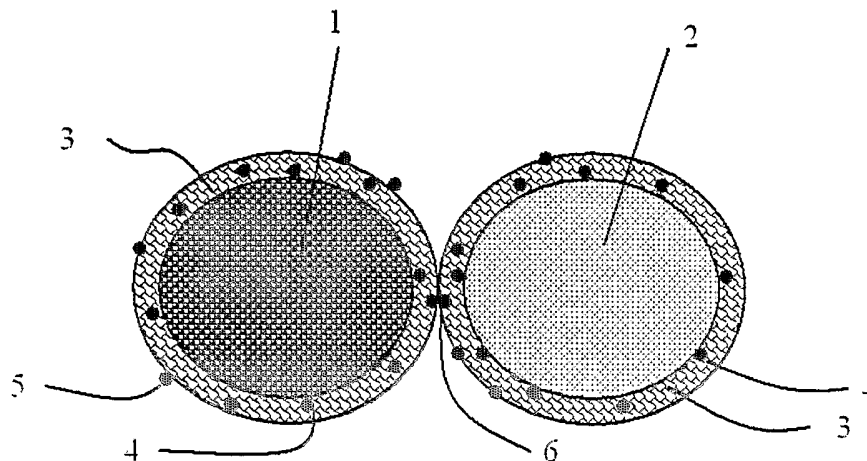
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/073961 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B29C 67/24, 67/00, 41/00, B29K 105/04
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/000259
- (22) Internationales Anmeldedatum:
13. Februar 2004 (13.02.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
103 06 888.0 18. Februar 2003 (18.02.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplestrasse 225, 70567 Stuttgart (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PFEIFER, Rolf [DE/DE]; Bromenlandweg 27, 71034 Böblingen-Dagersheim (DE). SHEN, Jialin [DE/DE]; Blumenstr. 6/2, 89182 Bernstadt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POWDER PARTICLES FOR PRODUCING THREE-DIMENSIONAL BODIES BY A LAYER CONSTITUTING METHOD

(54) Bezeichnung: BESCHICHTETE PULVERPARTIKEL FÜR DIE HERSTELLUNG VON DREIDIMENSIONALEN KÖRPERN MITTELS SCHICHTAUFBAUENDER VERFAHREN



(57) Abstract: The invention relates a powder material consisting of coated particles for a powder-based rapid generative prototyping methods, in particular by compressing a 3D binder. Said powder material consists of individual plastic, metal and/or ceramic particles and/or granules. A coating essentially consists of an adhesive agent which can be activated by a liquid binder, light or laser light, and of sinterable or glass-forming fine-grained material. Said invention also relates to a method for compressing 3D binder with the aid of an organic solvent having a water content less than 45 % and to sintered bodies, in particular for moulding or precision mechanical engineering, which are fixed to each other by sintering or glass formation from a fine grained material.

(57) Zusammenfassung: Beschichtetes Pulvermaterial für pulverbasierte generative rapid prototyping Verfahren, insbesondere den 3D-Binderdruck, bei dem das Pulvermaterial aus Einzelpartikeln und/oder Granulaten aus Kunststoff, Metall und/oder Keramik besteht und die Beschichtung im wesentlichen aus einem durch Binderflüssigkeit, Licht oder Laserlicht aktivierbaren Klebemittel und sinterfähigem und/oder glasbildendem Feinkornmaterial aufgebaut ist, sowie ein 3D-Binderdruckverfahren mit

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2004/073961 A2



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschichtete Pulverpartikel für die Herstellung von dreidimensionalen Körpern mittels schichtaufbauender Verfahren

Die Erfindung betrifft beschichtetes Pulvermaterial für die Herstellung von dreidimensionalen Körpern (3D-Körpern) mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasierte generative rapid prototyping Verfahren), insbesondere mittels 3D-Binderdruck, die Herstellung von 3D-Körpern hieraus, sowie die Herstellung und Verwendung hieraus erhältlicher Sinterkörper. Derartige Materialien sowie Verfahren sind bekannt aus DE 44 40 397 C2, DE 698 07 236 T2, DE 696 07 975 T2, DE 690 31 808 T2 und US 6,335,097 B1.

Zu den neueren und besonders interessanten pulverbasierten generativen rapid prototyping Verfahren gehört das 3D-Binderdruckverfahren.

In einer ersten Variante des 3D-Binderdrucks, wird eine Schicht aus Partikeln oder Granulaten auf eine Unterlage ausgebracht und hierauf in vorgegebenen Bereichen, die jeweils einer Schicht eines zu erzeugenden Gegenstandes entsprechen, mit einer Bindeflüssigkeit befeuchtet. Die Partikel werden in den befeuchteten Bereichen von der Binderflüssigkeit benetzt und verklebt. Durch anschließendes Verdampfen der Lösungsmittel in der Binderflüssigkeit haften die Partikel unmittelbar aneinander, wobei sie zumindest in ihren Randbereichen miteinander verschmelzen. 3D-Binderdruckverfahren, die sich insbesondere auf diesen Typ beziehen, sind beispielsweise aus den europäischen Patenten EP 0644 809 B1 , EP 0686 067 B1 und der europäischen Patentanmeldung EP 1 099 534 A2 bekannt.

In einer weiteren Variante dieses Verfahrens wird eine Sinterhilfsstoffe enthaltende Binderflüssigkeit eingesetzt, die beim Trocknen der befeuchteten Bereiche Sinterhilfsstoffe zurücklässt, die eine festes Versintern der Partikel in einer

folgenden Sinterbehandlung ermöglichen. Hierdurch sind harte und dichte Sinterkörper erhältlich.

Aus der EP 0 925 169 B1 ist eine weitere Variante des 3D-Binderdruckverfahrens bekannt, in der Mischungen aus Partikeln, Füllern und Klebern eingesetzt werden. Die Binderflüssigkeit wird im wesentlichen nur noch aus einem Lösungsmittel für den in der Mischung enthaltenen Kleber gebildet. Der Kleber kann dabei als Beschichtung der Partikel vorliegen.

10

Eine weiteres Verfahren des generativen rapid prototyping (RP) sieht die Verfestigung der Partikel in der Schicht mittels Licht oder laserinduziertem Sintern vor (im folgenden Lasersintern). Hierzu wird die Schicht in definierten Bereichen mittels Belichtung, gegebenenfalls auch durch eine Maske, oder Laserstrahlung so weit erhitzt, dass die Partikel zusammenschmelzen oder zusammensintern können.

Die bekannten generativen RP-Verfahren haben bei der Herstellung von Sinterkörpern den Nachteil, dass der fertige Grün- oder Sinterkörper gegenüber dem ursprünglich mittels Binderflüssigkeit, Licht oder Laserlicht aktivierten Bereich eine deutliche Schrumpfung aufweist. Dies ist auf Effekte während der Aktivierung und während des Sinterns zurückzuführen, wobei unter Sintern sowohl die laserinduzierten Vorgänge beim Härten der Schicht als auch die Herstellung von Sinterkörpern aus den durch die RP-Verfahren erhältlichen Grünkörper zu verstehen ist.

Beim Binderdruck rücken die Partikel beim Befeuchten unter Einwirkung der Kapillarkräfte und der Oberflächenspannung näher zusammen, insbesondere dann, wenn vorhandene Kleber durch die Binderflüssigkeit gequollen oder aufgelöst werden, so dass bereits nach während der Formgebung beziehungsweise nach der Trocknung zum Grünkörper eine deutliche Schwindung stattgefunden hat. Auch beim Belichten oder Lasersintern der Partikel treten Schwindungsprozesse auf.

Der Effekt des Sinterns, insbesondere im Hinblick auf die Herstellung von Sinterkörpern, lässt sich in mehrere Stadien aufteilen. Im Anfangs- oder Frühstadium sind die ursprünglichen Teilchen noch sichtbar. Der erste Zusammenhalt zwischen
5 den Pulverteilchen entsteht durch Brückenbildung und Kornwachstum. Es erfolgt eine geringe Schwindung. Im mittleren Stadium erfolgt die Ausbildung eines zusammenhängenden Porenraums. Die Erkennbarkeit der einzelnen Teilchen geht verloren
10 und gleichzeitig beginnt die Sinterschwindung. Im Spätstadium erfolgt die Verringerung des Porenraums, der in zunehmendem Maße von außen zugänglich wird (geschlossene Poren). Im Grenzfall erfolgt eine vollständige Verdichtung (Dichtsinterung).

15

Die wesentlichen Anteile der Schwindung sind auf das mittlere Stadium zurückzuführen.

Die bekannten Beschichtungen haben den Nachteil, dass sie
20 hydrophil sind und daher Wasser aus der Umgebung aufnehmen. Dies führt zum Einen zu einer Agglomeration der Partikel und zum Anderen zu einer hohen Bindeflüssigkeitsaufnahme bei 3D-Binderdruckverfahren. Dies hat einen negativen Einfluss auf die Abbildungsschärfe des 3D-Binderdruckverfahrens, die Materialschwindung unter Einwirkung der Binderflüssigkeit, die
25 Lagerfähigkeit, sowie das Handling des Pulvers.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, beschichtete Partikel für
30 pulverbasierte generative rapid prototyping Verfahren, insbesondere den 3D-Binderdruck anzugeben, die eine verbesserte Lagerfähigkeit, ein verbessertes Handling aufzeigen und eine höhere Abbildeschärfe zulassen, sowie Verfahren zur schwindungsarmen Herstellung von Körpern oder Sinterkörpern aus
35 diesen Partikeln bereitzustellen.

Die Aufgabe wird gelöst durch beschichtetes Pulvermaterial aus Kunststoff, Metall oder Keramik, dessen Beschichtung im wesentlichen aus einem Klebemittel und sinterfähigem und/oder glasbildendem Feinkornmaterial besteht, sowie Verfahren zum
5 Aufbau von Körpern aus dem beschichteten Pulvermaterial, bei dem die Aktivierung des Klebemittels entweder mittels eines polaren organischen Lösemittels, oder mittels Bestrahlung durch Licht oder Laserlicht erfolgt, sowie einem Verfahren zur Herstellung von Sinterkörpern, wobei die Grünkörper un-
10 terhalb der Sinter- oder Glasbildungstemperatur des Pulvermaterials und oberhalb denjenigen des Feinkornmaterials gesintert wird. Eine Vorteilhaftige Verwendung der Sinterkörper liegt in der Gießereitechnik, dem Formenbau und der Herstellung von Gussformen.

15

Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Ein erster Aspekt der Erfindung betrifft die erfindungsgemäße
20 Beschichtung des Pulvermaterials.

Eine erste Ausführungsform der Erfindung bezieht sich auf ein 3D-Binderdruckverfahren und hierfür besonders geeignete Partikel. Das Klebemittel besteht erfindungsgemäß aus einem Kle-
25 ber, der durch eine geeignete Binderflüssigkeit zumindest zum Teil angelöst oder zur Quellung gebracht wird, so dass benachbarte Partikel des Pulvermaterials miteinander verkleben können. Die Dicke der den Kleber enthaltenden Oberflächenschicht liegt dabei bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 10% des
30 mittleren Durchmessers des Pulvermaterials. Die bevorzugte Menge an Kleber liegt im Bereich von 0,3 bis 8 Gew% des jeweils beschichteten Pulvermaterials.

Unter dem Begriff Pulvermaterial sind dabei sowohl die einzelnen Partikel oder Primärpartikel aus Kunststoff, Metall o-
35 der Keramik als auch Aggregate oder Granulate, die insbesondere Bindephasen enthalten können, zu verstehen.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird das Pulvermaterial durch Granulate gebildet, deren Bindephase zum überwiegenden Teil aus dem Kleber besteht.

5 Zu den erfindungsgemäß geeigneten Klebern zählen insbesondere organische- oder metallorganische polymere Verbindungen mit geringer Hydrophilie. Bevorzugt handelt es sich um polare Gruppen enthaltende Polymere mit geringer Wasserlöslichkeit, die in organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Alkoholen, Ketonen oder Polyethern löslich sind. Insbesondere hinsichtlich der Einstellung der gewünschten Löslichkeiten, kann die Verwendung von Polymerblends von Vorteil sein. Zu den erfindungsgemäß geeigneten Polymeren gehören unter anderem Poly(meth)acrylate, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, oder
10 Polyvinylpyrrolidone. In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung wird als Kleber ein Polyvinylbutyral oder Mischungen hieraus verwendet.

Unter den metallorganischen Polymeren sind insbesondere Polysilane, Polycarbosilane oder Polysilazane von Bedeutung.

20 In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung sind die Kleber aus im wesentlichen unpolaren Polymeren, beispielsweise Wachse aufgebaut. Diese Kleber sind insbesondere für metallisches Pulvermaterial geeignet.

25 Durch die erfindungsgemäß bevorzugten Kleber wird auf der Oberfläche des Pulvermaterials eine wasserunlösliche bis hydrophobe Schicht gebildet, die nicht mehr zur Aufnahme von Wasser aus der Umgebung, insbesondere der Luftfeuchtigkeit neigt. Dies hat den Vorteil, dass die beschichteten Partikel eine hohe Lagerfähigkeit und ein ausgezeichnetes Handling aufweisen. Ein weiterer Vorteil liegt in der Verbesserung der Abbildeschärfe (Genauigkeit, Oberflächenqualität) des Binderdrucks. Da die einzelnen beschichteten Partikel nicht mehr
30 unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit zur Verklebung neigen, werden keine sekundären Agglomerate gebildet. Die minimale Dicke einer im 3D-Binderdruckverfahren ausgebrachten Ma-

terialschicht liegt daher beim Durchmesser der Partikel des Pulvermaterials und nicht beim Durchmesser gegebenenfalls hieraus gebildeter sekundärer Agglomerate.

5 Eine weitere Ausgestaltung der Erfindung bezieht sich auf das Laserinduzierte Sintern als Verfahren des generativen RP sowie besonders geeignete Beschichtungen.

Im Unterschied zu dem ausgeführten 3D-Binderdruck findet die Aktivierung des Klebemittels hierbei durch Laserbestrahlung
10 statt. Erfindungsgemäß ist als Klebemittel eine polymere Beschichtung vorgesehen, die durch die eingebrachte thermische Energie des Lasers sintert oder zumindest teilweise aufschmilzt. Als Klebemittel sind dabei insbesondere Polymere mit einem Schmelzpunkt unterhalb 150°C geeignet. Wird als
15 Pulvermaterial Kunststoff verwendet, so sollte die Schmelz- oder Sintertemperatur des Klebemittels mindestens 20°C unterhalb denen der Kunststoffpartikel liegen.

Eine weitere Ausgestaltung der Erfindung bezieht sich auf ein
20 lichtinduziertes Verfahren des generativen RP, sowie besonders geeignete Beschichtungen.

Die Aktivierung des Klebemittels erfolgt hierbei durch Bestrahlung mit Licht. Als Klebemittel sind dabei lichtinduziert härtende Binder, wie beispielsweise UV-Lacke auf der
25 Basis von (Meth)acrylaten, vorgesehen. Gegebenenfalls ist die Befeuchtung der zu aktivierenden Bereiche mittels einer Binderlösung von Vorteil.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft das in der Be-
30 schichtung enthaltene Feinkornmaterial aus sinterfähigen und/oder glasbildenden Mikropartikeln.

Dieser Aspekt wird anhand von schematischen Zeichnungen näher erläutert. Dabei zeigen:

35

Fig.1 zwei unterschiedliche Partikel mit einer Beschichtung aus Klebemittel und Feinkornmaterial,

Fig. 2 zwei unterschiedliche Partikel, die durch eine Sinterbrücke aus Feinkornmaterial verbunden sind.

5 Im Sinne der Erfindung ist zwischen dem Pulvermaterial aus
einzelnen Partikeln eines Pulvers (2) oder auch durch Agglo-
meration gebildete Aggregate (1), insbesondere Granulate, die
durch nichtpulvrige Bindephasen durchsetzt sein können und
dem Feinkornmaterial (4, 5, 6) zu unterscheiden. Das Fein-
10 kornmaterial besteht aus einzelnen Partikeln, deren Abmessun-
gen deutlich unterhalb den Abmessungen des Pulvermaterials
liegt. Die mittleren Partikelgrößen des Feinkornmaterials
liegen typischerweise unterhalb 30 % der Partikelgröße des
Pulvermaterials und bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 5 %. Be-
15 sonders bevorzugt besteht das Feinkornmaterial aus Submikron-
oder Nanopartikeln. Das Feinkornmaterial (4) liegt dabei zu-
mindest zum Teil innerhalb der durch das Klebemittel (3) ge-
bildeten Beschichtung. Auch aus der Beschichtung herausragen-
de Partikel (5) sind bevorzugt von Klebemittel bedeckt.

20 Das Feinkornmaterial ist aus sinterfähigem und/oder glasbil-
dendem Material aufgebaut, das geeignet ist, bei einer späte-
ren Temperaturbehandlung des durch das 3D-Binderdruck-
verfahren gebildeten Körpers (oder Grünkörper) eine feste
25 Sinter- oder Glasphase auszubilden.

Die erfindungsgemäße Anordnung der Feinkornpartikel auf der
Oberfläche der einzelnen Pulverpartikel führt dazu, dass bei
dieser Temperaturbehandlung Sinter- oder Glasbrücken (8) zwi-
30 schen benachbarten Pulverpartikeln (1, 2) ausgebildet werden.
Dadurch findet eine Verfestigung des Grünkörpers beziehungs-
weise die Ausbildung eines festen Sinterkörpers statt. Die
hierbei stattfindende Schwindung ist minimal, da sie auf die
kleinen Feinkornpartikel begrenzt ist (7). Die an den Kon-
35 taktflächen liegenden Feinkornpartikel (6) bewirken, dass
auch die Entbinderung der Körper zu keiner nennenswerten

Schwindung führen kann, wie sie durch die Entfernung des Klebers zu erwarten wäre.

5 Wird diese Temperaturbehandlung unterhalb der Glasbildungs- oder Sintertemperatur des Pulvermaterials ausgeführt, so tritt nahezu keine Sinterschwindung des gesamten Körpers oder Grünkörpers auf.

10 Bevorzugt werden daher Pulvermaterial und Feinstkornmaterial so ausgewählt, dass die Feinkornpartikel eine geringere Sinter- oder Glasbildungstemperatur aufweisen als das Pulvermaterial. Bevorzugt liegt dieser Temperaturunterschied oberhalb 30°C und besonders bevorzugt oberhalb 100°C.

15 Grundsätzlich gilt bei artgleichem Material, dass die kleineren Partikel aufgrund ihrer höheren Oberflächenenergie eine geringere Sintertemperatur bzw. Glasbildungstemperatur aufweisen als die größeren. Dieser Effekt ist insbesondere bei den bevorzugten Feinkornpartikeln im Submikrometer- oder Nanobereich sehr deutlich. Daher umfassen die erfindungsgemäß
20 bevorzugten Materialkombinationen sowohl unterschiedliche wie gleiche chemische Verbindungen.

Bei dem Feinkornmaterial kann es sich ebenso wie bei dem Pulvermaterial um Kunststoff, Metalle oder Keramik handeln. Dabei sind chemisch kompatible Materialien bevorzugt, da das Feinkornmaterial hierdurch besonders fest anhaftende Sinter- oder Glasbrücken ausbilden kann. Üblicherweise umfasst das Material der Feinkornpartikel die für das jeweilige Pulvermaterial
30 üblichen Sinterhilfsmittel.

Im Falle von keramischem Pulvermaterial wird das Feinkornmaterial bevorzugt aus der Gruppe der Oxide, Nitride, oder Carbide der Elemente B, Si, Ti, Al und/oder Zr ausgewählt. Besonders bevorzugt sind SiO₂, Silikate, Borsilikate oder Alu-
35 mosilikate, insbesondere in Verbindung mit Pulvermaterial aus Oxidkeramik.

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird das Pulvermaterial im wesentlichen aus $ZrSiO_4$, ZrO_2 , und/oder Al_2O_3 und das Feinkornmaterial aus SiO_2 , insbesondere
5 SiO_2 -Nanopulver, gebildet.

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung werden Pulvermaterial und Feinkornmaterial im wesentlichen durch SiC gebildet. In diesem Fall sind Kleber auf der Basis von siliziumorganischen Polymeren bevorzugt.
10

Im Falle von metallischem Pulvermaterial wird das Feinkornmaterial bevorzugt aus Metallen oder Legierungen der Elemente Cu, Sn, Zn, Al, Bi, Fe oder Pb gebildet.

Für metallisches Pulvermaterial sind als Feinkornmaterial ebenso auch Metallsalze geeignet, die sich thermisch zu den
15 entsprechenden Metallen zersetzen lassen.

Die Herstellung der Beschichtung kann nach den üblichen Beschichtungsverfahren für Pulverpartikel erfolgen. Bevorzugt wird die Beschichtung in einem Wirbelschichtreaktor oder einem
20 Sprühtrockner aufgebracht.

Im Wirbelschichtreaktor erfolgt die Zufuhr des Klebemittels durch Einsprühen oder Verdüsen einer Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel. Die Zufuhr des Feinkornmaterials erfolgt
25 beispielsweise über das Einsprühen oder Verdüsen von geeigneten Suspensionen oder kolloidalen Lösungen. Ebenso kann das Feinkornmaterial aber auch als Feststoff in gleicher Weise wie das Pulvermaterial zudosiert werden.

30
Je nach Verweilzeit des Pulvermaterials in der Beschichtungs-
vorrichtung können die Pulverpartikel einzeln beschichtet
werden, oder mittels Kleber als Binderphase zu Granulaten
aufgebaut werden. Die Schichtdicke des aufgetragenen Klebers
35 lässt sich beispielsweise über die Konzentration des Klebers
in der eingesprühten Lösung, die Verweilzeit und die Temperatur
im Reaktor, beziehungsweise Sprühtrockner einstellen.

In alternativer Weise kann das Feinkornmaterial auch erst auf die mit Klebemittel beschichteten Pulverpartikel aufgetragen werden. Dies geschieht dann bevorzugt durch mechanisches Mi-
5 schen, beispielsweise in einem Hybridizer. Das härtere Feinkornmaterial wird dabei in die weichere Beschichtung durch einen Mischvorgang mechanisch eingearbeitet.

Durch diese Verfahren können sowohl beschichtete Primärpartikel als auch beschichtete Granulate erzeugt werden. Insbesondere ist es auch möglich, mit Kleber gebundene Granulate aus Partikeln des Pulvermaterials und des Feinkornmaterials zu erhalten.

15 Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Körpers aus dem erfindungsgemäß beschichteten Pulvermaterial. Das Pulvermaterial wird hierbei zunächst als dünne Pulverschicht ausgebracht. Hierbei können insbesondere die bei der 3D-Binderdrucktechnik üblichen Verfahren an-
20 gewendet werden. Durch die geringe Wasseraufnahme der erfindungsgemäß beschichteten Pulver treten bei diesem Verfahrensschritt deutliche Vorteile hinsichtlich Gleichmäßigkeit der Pulverschicht und beim Pulverhandling auf. Bevorzugt ist die Pulverschicht nur wenige Pulverlagen dick, und besonders be-
25 vorzugt besteht sie nur aus einer Pulver-Monolage. Die bevorzugte Schichtdicke liegt im Bereich von 10 bis 50µm.

Im 3D-Binderdruckverfahren wird die Pulverschicht darauf in definierten Bereichen mit einer Binderflüssigkeit benetzt,
30 die den Kleber der Beschichtung aktiviert. Bevorzugt werden als Binderflüssigkeitsdüsen hochauflösende Tintenstrahldruckköpfe für Tintenstrahldrucker verwendet.

Die erfindungsgemäße Binderflüssigkeit wird im wesentlichen
35 durch organische Lösungsmittel oder deren Mischungen gebildet. Dabei handelt es sich bevorzugt um polare Lösungsmittel, wobei deren Mischungen bevorzugt einen Wassergehalt unterhalb

45 Gew% und besonders bevorzugt unterhalb 5 Gew% aufweisen. Die chemische Zusammensetzung der Binderflüssigkeit ist so gewählt, dass die polymeren Produkte der Beschichtung in ihr löslich oder zumindest quellfähig sind. Zu den bevorzugten
5 Lösungsmitteln gehören C2- bis C7-Alkohole, insbesondere Ethylalkohol, (iso)Propanol oder n-Butanol, C3- bis C8-Ketone, wie beispielsweise Aceton oder Ethyl-Methyl-Keton, cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran, oder Polyether, wie Dimethoxyethanol oder Dimethoxydiethylenglykol.

10 Im Falle der Verwendung von wachsartigen Klebern sind niedermolekulare aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere cyclische oder lineare C6 bis C8 Aliphaten bevorzugt.

Bevorzugt ist die Binderflüssigkeit nahezu frei von festen oder unlöslichen Bestandteilen. Die Obergrenze liegt bevorzugt
15 bei 5 Gew% liegt. Der geringe Gehalt bzw. das vollständige Fehlen von Feststoffen in der Binderflüssigkeit zeigt für die Zuverlässigkeit und Haltbarkeit der Bindemitteldüsen deutliche Vorteile. Abrasion und Verstopfung der Druckköpfe treten
20 mit den erfindungsgemäßen Binderflüssigkeiten im Prinzip nicht mehr auf.

Durch die Benetzung der beschichteten Partikel wird der Kleber zumindest im Randbereich der Beschichtung angelöst oder
25 zu Quellung gebracht. In beiden Fällen bildet sich eine klebfähige Phase aus die an der Kontaktfläche benachbarter Partikel eine Verklebung bewirkt.

Erfindungsgemäß ist die Menge an Binderflüssigkeit so gewählt, dass sie für die Auflösung des gesamten in der Beschichtung gebundenen Klebers nicht ausreicht. Vielmehr ist
30 die Menge der Binderflüssigkeit so dosiert, dass sie nur zum Auf- oder Anlösen an den Berührungspunkten benachbarter Partikel ausreicht. Die Anreicherung der Binderflüssigkeiten an diesen Kontaktzonen wird durch Kapillarwirkungen unterstützt.

35 Bevorzugt liegt die zur Befeuchtung des Pulvers verwendete Menge an Binderflüssigkeit im Bereich von 5 bis 70 Vol% des zu beschichtenden Pulvervolumens. Besonders bevorzugt liegt

die Menge an Binderflüssigkeit beim 5 bis 25-fachen Volumen des in der Beschichtung vorhandenen Klebers.

Durch die darauffolgende Verdunstung kann der Kleber seine
5 Wirkung entfalten. Dabei erweist sich die Verwendung der organischen Lösungsmittel gegenüber wässrigen Binderflüssigkeiten als weiterer Vorteil. Aufgrund des höheren Dampfdruckes der organischen Lösungsmittel trocknen die befeuchteten Stellen wesentlich schneller aus. Dies wirkt sich positiv auf die
10 Abbildeschärfe und die Prozessgeschwindigkeit aus.

Die Prozessschritte Aufbringen des Pulvermaterials und Befeuchtung werden in bekannter Weise zum Aufbau eines 3D-Körpers wiederholt. Aufgrund der minimalen Quell- und Schwindungsvorgänge können auch vergleichsweise große Körper nahezu
15 zu spannungsfrei hergestellt werden. Durch das erfindungsgemäße Pulvermaterial und den erfindungsgemäßen Prozess lässt sich die Materialschwindung unter 2 % senken.

Beim Laserinduzierten Sintern findet die Aktivierung des Klebemittels durch Sintern oder Aufschmelzen mittels Laserbestrahlung statt. Dabei wird die eingetragene Energie so dosiert, dass sie nicht zum Aufschmelzen oder Sintern der Primärpartikel ausreicht. Das als Klebemittel eingesetzte Polymer weist dabei bevorzugt eine Schmelz- oder Sintertemperatur
20 im Bereich von 50 bis 250°C auf.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Herstellung von Sinterkörpern möglichst geringer Sinterschwindung. Dabei wird von den über das dargestellte 3D-Binderdruckverfahren
30 unter Verwendung der erfindungsgemäßen beschichteten Pulverpartikel erhältlichen Grünkörpern ausgegangen.

Erfindungsgemäß werden die Grünkörper bei einer Temperatur unterhalb der Sinter- oder Glastemperatur des Pulvermaterials und oberhalb derjenigen des in der Beschichtung enthaltenen Feinkornmaterials gebrannt. Unter der Sintertemperatur ist hier die Temperatur des mittleren Sinterstadiums zu verste-
35

hen, bei der die Ausbildung eines zusammenhängenden Porenraums erfolgt, die Erkennbarkeit der einzelnen Teilchen verloren geht und die Sinterschwindung beginnt. Bevorzugt liegt die Brenntemperatur der Grünkörper mindestens 30°C unterhalb der Sinter- oder Glasbildungstemperatur des Pulvermaterials.
5 Hierdurch beschränkt sich die durch Sinterung und/oder Glasbildung hervorgerufene Schwindung im wesentlichen auf das Feinkornmaterial. Die hierdurch hervorgerufenen Volumeneffekte sind minimal, gegenüber dem Gesamtvolumen des Grün- oder Sinterkörpers. Daher können feste Sinterkörper erzeugt werden,
10 die gegenüber den im 3D-Binderdruckverfahren vorgegebenen Abmessungen eine lineare Schwindung von maximal 2 % aufweisen.

Die hierdurch erhältlichen Kunststoff-, Keramik- oder Metallkörper weisen gegenüber dichtgesinterten Materialien eine hohe Porosität auf. Die Porosität liegt dabei typischerweise im Bereich von 40 bis 60 Vol%.

Je nach Verwendungszweck können die Sinterkörper nachverdichtet oder nachgesintert werden, um die Porosität zu senken.
20

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Anwendung der mittels Keramik-Pulvermaterial gewonnenen Grünkörper oder Sinterkörper liegt in der Gießereitechnik und dem Formenbau. So eignen sich beispielsweise durch SiO₂-Feinkornmaterial gebundene Al₂O₃- oder ZrSiO₄-Keramik als Formen oder Einlegeteile beim Feinguss von Metallen.
25

Die erfindungsgemäßen metallischen Körper eignen sich, insbesondere aufgrund ihrer hohen Porosität und guten thermischen Leitfähigkeit, beispielsweise für Anwendungen in Wärmetauschern, oder Katalysatoren. Durch Nachsintern oder geeignete Nachverdichtung können Kleinst- und Mikrobauerteile für unterschiedlichste feinmechanische Anwendungen gefertigt werden.
30

Die erfindungsgemäßen Kunststoff-Körper eignen sich insbesondere als Musterformen.

Außerdem sind sie zur Verwendung im Werkzeugbau geeignet.

Patentansprüche

1. Beschichtetes Pulvermaterial für generative rapid prototyping Verfahren
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass das Pulvermaterial aus Einzelpartikeln und/oder Granulaten aus Kunststoff, Metall und/oder Keramik besteht und die Beschichtung im wesentlichen aus einem aktivierbaren Klebemittel und sinterfähigem und/oder glasbildendem Feinkornmaterial aufgebaut ist.
2. Beschichtetes Pulvermaterial nach Anspruch 1
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Sintertemperatur und/oder Glastemperatur des Feinkornmaterials unterhalb der Sintertemperatur oder Glastemperatur des Pulvermaterials liegt.
3. Beschichtetes Pulvermaterial nach Anspruch 1
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass das Feinkornmaterial mindestens ein Oxid, Carbid oder Nitrid der Elemente Si, B, Ti oder Al umfasst.
4. Beschichtetes Pulvermaterial nach Anspruch 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass das Feinkornmaterial Silikate, Borsilikate oder Alumosilikate enthält.
5. Beschichtetes Pulvermaterial nach Anspruch 1
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass das Feinkornmaterial mindestens ein Metall oder ein Metallsalz umfasst.

6. Beschichtetes Pulvermaterial nach Anspruch 1
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass das Feinkornmaterial durch Nanopartikel und/oder
Mikropartikel mit einer mittleren Korngröße unterhalb 5
µm gebildet wird.
7. Beschichtetes Pulvermaterial nach Anspruch 1
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Sintertemperatur und/oder Glastemperatur des
Feinkornmaterials um mindestens 30°C unterhalb der Sin-
tertemperatur und/oder Glastemperatur des Pulvermaterials
liegt.
8. Beschichtetes Pulvermaterial nach einem der vorangegange-
nen Ansprüche
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass das Klebemittel aus einem in einer Binderflüssigkeit
löslichen Kleber besteht.
9. Beschichtetes Pulvermaterial nach Anspruch 8
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass der Kleber aus organischen und/oder metallorgani-
schen Polymeren geringer Wasserlöslichkeit aufgebaut ist.
10. Beschichtete Pulvermaterial nach Anspruch 9
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass der Kleber in einer Binderflüssigkeit aus organi-
schen Lösungsmitteln mit einem Wassergehalt unter 45 %
quellbar oder löslich ist.
11. Beschichtetes Pulvermaterial nach einem der Ansprüche 1
bis 7
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass das Klebemittel aus einem Polymer besteht, das eine
Schmelz- oder Sintertemperatur im Bereich von 50 bis
250°C aufweist.

12. Beschichtetes Pulvermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7
dadurch gekennzeichnet,
dass das Klebemittel aus einem lichthärtenden Bindemittel besteht.
13. Verfahren zum Herstellen eines Körpers aus einem Pulvermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 umfassend die Schritte
- Ausbringen einer Pulverschicht auf einer Unterlage,
- Befeuchten definierter Bereiche der Pulverschicht mit einer Binderflüssigkeit,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Binderflüssigkeit aus organischen Lösungsmitteln ausgewählt ist und einen Wassergehalt unterhalb 45 % aufweist.
14. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Anteil unlöslicher Bestandteile in der Binderflüssigkeit unterhalb 5 Gew% liegt.
15. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass die zur Befeuchtung des Pulvers verwendete Menge an Binderflüssigkeit im Bereich von 5 bis 70 Vol% des zu beschichtenden Pulvervolumens liegt.
16. Verfahren zum Herstellen eines Körpers aus einem Pulvermaterial gemäß Anspruch 11, umfassend die Schritte
- Ausbringen einer Pulverschicht auf einer Unterlage,
- Bestrahlung definierter Bereiche der Pulverschicht mit Laserlicht,
- Aufschmelzen oder Versintern des Klebemittels zumindest der ausgebrachten Pulverschicht durch die Laserbestrah-

lung,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Energie des Laserlichtes im wesentlichen nicht
zum Aufschmelzen oder Sintern der Pulverpartikel der Pul-
verschicht ausreicht.

17. Verfahren zur Herstellung von Sinterkörpern aus einem Pulvermaterial gemäß den Ansprüchen 1 bis 12 und nach einem Formgebungsverfahren gemäß den Ansprüchen 13 bis 16, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Temperatur zur Sinterung der über das Formgebungsverfahren hergestellten Grünkörper unterhalb der Sinter- oder Glastemperatur des Pulvermaterials und oberhalb derjenigen des in der Beschichtung enthaltenen Feinkornmaterials liegt.
18. Verwendung eines Sinterkörpers nach Anspruch 17 in der Gießereitechnik oder im Formenbau.
19. Verwendung eines Sinterkörpers nach Anspruch 17 in der Feinmechanik oder im Werkzeugbau.

1/1

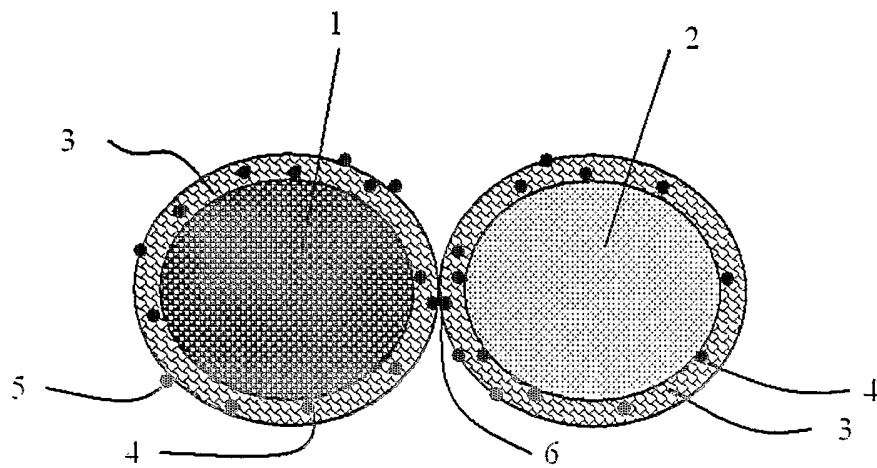


Fig. 1

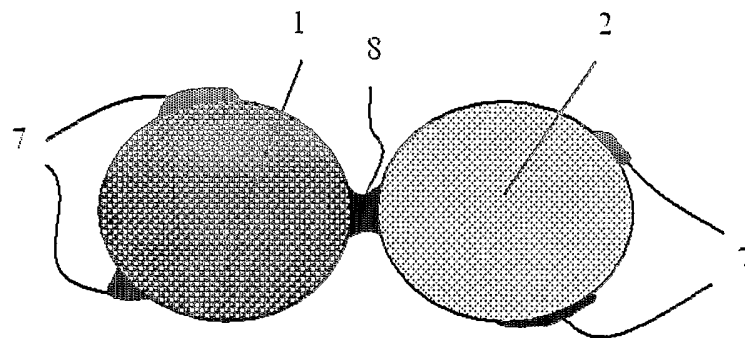


Fig. 2