

(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
22. Juni 2017 (22.06.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/102700 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B29C 67/00 (2017.01) *B33Y 30/00* (2015.01)
B33Y 10/00 (2015.01) *B33Y 70/00* (2015.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/080751
- (22) Internationales Anmeldedatum:
13. Dezember 2016 (13.12.2016)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2015 225 300.7
15. Dezember 2015 (15.12.2015) DE
- (71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E. V.** [DE/DE]; Hansastr. 27c, 80686 München (DE).
- (72) Erfinder: **ENGELHARDT, Sascha**; Klemensstr. 13, 52074 Aachen (DE). **LEONARDS, Holger**; Bergdriesch 22, 52062 Aachen (DE). **GILLNER, Arnold**; Wiedevonn 25, 52159 Roetgen (DE). **HOFFMANN, Andreas**; Südstr. 47, 52064 Aachen (DE). **KÖNIG, Georg**; Lochnerstr. 34, 52064 Aachen (DE).
- (74) Anwalt: **GAGEL, Roland**; Landsberger Str. 480a, 81241 München (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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, 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).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND ARRANGEMENTS FOR REDUCING THE BOUNDARY SURFACE ADHESION IN PHOTOPOLYMERIZATION

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND ANORDNUNGEN ZUR VERRINGERUNG DER GRENZFLÄCHENADHÄSION BEI DER PHOTOPOLYMERISATION

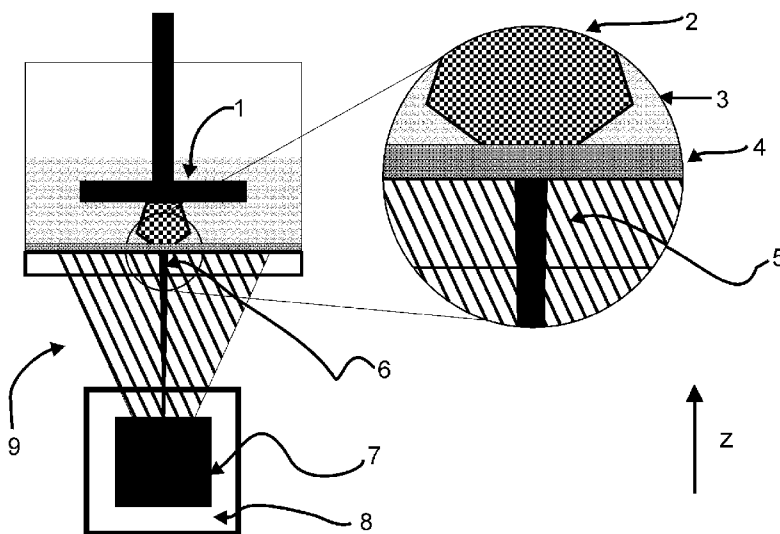


Fig. 2

(57) Abstract: The present invention relates to a method for reducing the boundary surface adhesion in photopolymerization, in which a photopolymerizable material (3) is irradiated with a first optical radiation (6) having a first central wavelength in order to at least partially cure the photopolymerizable material (3) by means of irradiation. An object (1, 5) is in contact with the photopolymerizable material (3). In the method, a thin layer of photopolymerizable material (3) is irradiated in addition with a second optical radiation (9) having a second central wavelength at the boundary surface to the object (1, 5) in order to bring the photopolymerizable material (3), which has been excited by the first optical radiation (6), in the thin layer adjoining the boundary surface into a condition using the second optical radiation (9), in which it does not start a photopolymerization or in which it starts a reduced photopolymerization. The method thus permits, for example, a continuous construction of the components

in the field of generative manufacturing technology.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2017/102700 A1

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verringerung der Grenzflächenadhäsion bei der Photopolymerisation, bei dem ein photopolymerisierbares Material (3) mit erster optischer Strahlung (6) einer ersten Zentralwellenlänge bestrahlt wird, um das photopolymerisierbare Material (3) durch die Bestrahlung zumindest teilweise auszuhärten. Ein Objekt (1, 5) steht dabei in Kontakt mit dem photopolymerisierbaren Material(3). Bei dem Verfahren wird eine dünne Schicht des photopolymerisierbaren Materials (3) an der Grenzfläche zu dem Objekt(1, 5) zusätzlich mit zweiter optischer Strahlung (9) einer zweiten Zentralwellenlänge bestrahlt, um mit dieser Bestrahlung das durch die erste optische Strahlung(6) angeregte photopolymerisierbare Material (3) in der an die Grenzfläche angrenzenden dünnen Schicht mit der zweiten optischen Strahlung (9) in einen Zustand zu bringen, in dem es keine oder eine verringerte Photopolymerisation startet. Das Verfahren ermöglicht damitbeispielsweise einen kontinuierlichen Aufbau der Bauteile bei der generativen Fertigungstechnik.

Verfahren und Anordnungen zur Verringerung der
Grenzflächenadhäsion bei der Photopolymerisation

Technisches Anwendungsgebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren
5 sowie unterschiedliche Anordnungen zur Verringerung der
Grenzflächenadhäsion bei der Photopolymerisation, bei
denen ein photopolymerisierbares Material mit optischer
Strahlung bestrahlt wird, um das photopolymerisierbare
Material durch die Bestrahlung zumindest teilweise
10 auszuhärten.

Ein derartiges Verfahren findet bspw. bei der
generativen Fertigung Anwendung, bei der bisher das
photopolymerisierbare Material durch optische
Bestrahlung schichtweise ausgehärtet wird, um das
15 dreidimensionale Bauteil zu erzeugen. Ausgehend von
einem CAD (computer-aided design) wird das herzu-
stellende Bauteil dabei digital in Schichten zerteilt
und im CAM (computer-aided manufacturing) dann Schicht
für Schicht aufgebaut.

20 Die einzelnen Schichten des Bauteils werden dabei
durch lokales, photoinduziertes Aushärten des photo-
polymerisierbaren Materials durch eine chemische
Reaktion erzeugt. Die bekanntesten Verfahren hierfür
sind die Stereolithographie (SLA), bei denen das
25 selektive Polymerisieren bzw. Härten mit Hilfe eines
Laserstrahls erfolgt, und projizierende Verfahren mit
räumlichen Lichtmodulatoren (SLM: spatial light
modulator). Bei beiden Verfahren erfolgt der Aufbau in
der Regel an einer Bauplattform in einem Monomer-
30 /Präpolymerbad, in welchem von der Oberseite an der
freien Oberfläche oder von der Unterseite durch eine
Glasscheibe hindurch projiziert und aufgebaut wird.

- 2 -

Für den photoinduzierten schichtweisen Aufbau von Polymerbauteilen behindern derzeit hauptsächlich zwei Einschränkungen den Einsatz der Produkte als Funktions-
teile sowie den Fortschritt und die Einführung in die
5 Sortenfertigung (gleiches Material, unterschiedliche Geometrie, Losgröße $\gg 1$). Zum einen weisen die erzeugten Bauteile häufig anisotrope und unzureichende mechanische Festigkeiten auf. Dies ist u.a. durch den schichtweisen Aufbau bedingt. Zum anderen sind die
10 Prozessgeschwindigkeiten für den Aufbau der dreidimensionalen Bauteile für industrielle Anwendungen bisher nicht ausreichend. Der 3D-Druck eines typischen Bauteils benötigt bisher häufig mehrere Stunden. Für eine weitere Verbreitung sollte diese Prozesszeit
15 jedoch im Bereich einiger Minuten liegen.

Stand der Technik

Die meisten der bisher bekannten generativen Fertigungsverfahren auf Basis der Photopolymerisation
20 arbeiten nach dem Prinzip eines schichtweisen Aufbaus. Bei der freien Oberflächentechnik wird hierbei Schicht für Schicht an der Oberfläche bestrahlt und dann die Bauplattform in das photopolymerisierbare Material, in der Regel ein Photoharz, abgesenkt. Für eine möglichst
25 homogene Oberfläche muss die Harzoberfläche nach jeder Schicht allerdings z.B. mit einer Rakel glatt gestrichen werden. Damit kann ein kontinuierlicher Aufbau (kontinuierlicher Vorschub der Bauplattform entlang der z-Achse) nicht erfolgen und die gesamte
30 Prozesszeit wird durch das Glattstreichen bzw. Auftragen einer dünnen Harzschicht von typischerweise 10 - 100 μm Dicke um ein Vielfaches erhöht. Des Weiteren wird für die freie Oberflächentechnik ein relativ großes Harzbad benötigt, da das Bauteil während

- 3 -

des Aufbaus komplett in das Harzbad eingetaucht werden muss.

Bei der ebenfalls eingesetzten Grenzflächentechnik erfolgt die Bestrahlung durch eine transparente
5 Scheibe, die in der Regel aus Glas besteht und die Bodenfläche des Aufbaubehältnisses bildet. Dabei liegt immer eine homogene Grenzfläche zwischen dem Harz und der transparenten Scheibe vor. Weiterhin kann dadurch vermieden werden, dass Sauerstoff die Vernetzungs-
10 reaktion inhibiert. Die Grenzflächentechnik bietet den Vorteil, dass beim Aufbau des Bauteils kein Glättungsschritt erforderlich ist und relativ kleine Harzbäder verwendet werden können. Allerdings ist auch bei dieser Technik kein kontinuierlicher Aufbau des Bauteils
15 möglich, da das ausgehärtete Material nach Verfestigung jeder Schicht zunächst von der Bodenplatte gelöst und das Bauteil angehoben und dann wieder bis auf einen Abstand von der Bodenplatte abgesenkt werden muss, der in etwa der Schichtdicke der nächsten zu verfestigenden
20 Schicht entspricht. Dieser Schritt ist erforderlich, um neues Harz an die Grenzfläche zu befördern und ist ebenfalls ein geschwindigkeitsbestimmender Arbeitsschritt.

Bei den oben genannten Verfahren der Bestrahlung
25 mittels SLM und SLA wird die laterale Auflösung bei SLA durch den Laserfokus und bei SLM durch die Auflösung des eingesetzten Mikrospiegelarrays und den Bildabstand bestimmt. Die Absorption im Photoharz bei der für die Bestrahlung eingesetzten Wellenlänge bestimmt haupt-
30 sächlich die vertikale Auflösung (z-Achse). Hierbei ergibt sich die Einhärtetiefe in Abhängigkeit von Wellenlänge, Absorptionskoeffizient des verwendeten Photoharzes und der Ausgangsintensität der eingesetzten optischen Strahlung nach dem durch das Lambert
35 Beer'sche Gesetz beschriebenen Intensitätsabfall bis zu

- 4 -

einer Schwellintensität. Im Prozess wird die Aushärtetiefe bei der Grenzflächentechnik so eingestellt, dass sie minimal größer als der Schichtabstand zwischen Bauteil und Bodenplatte ist.

5 Bei der Grenzflächentechnik ist die Aushärtetiefe analog, wird jedoch bei jeder Schicht während des Aufbaus Material an der Bodenplatte verfestigt, da dort die Lichtintensität am größten ist. Dieses an der Bodenplatte anhaftende Material unterbindet einen
10 kontinuierlichen Aufbauprozess und verursacht durch das erforderliche Ablösen einen Großteil der Prozesszeiten. Des Weiteren kann dadurch auch nur ein Aufbau in diskreten Schichten erfolgen.

Zur Verringerung der Materialhaftung an der
15 Bodenplatte ist es bekannt, die Bodenplatte geeignet zu beschichten oder mit einer Trennfolie zwischen Bodenplatte und Polymermaterial zu arbeiten. Damit verringert sich zwar die Bodenhaftung. Ein Ablöseprozess mit der damit verbundenen Verlängerung der
20 Prozesszeiten ist aber dennoch erforderlich.

Aus J.R. Tumbleston et al. „Continuous liquid interface production of 3D objects“, Science 2015, Vol. 347, Issue 6228, Seiten 1349 - 1352, ist ein Verfahren zur generativen Fertigung mittels Photopolymerisation
25 bekannt, bei dem die Haftung des photopolymerisierbaren Materials an der Bodenplatte verhindert wird. Dabei wird die inhibierende Wirkung von Sauerstoff auf den Polymerisationsprozess genutzt. Durch eine sauerstoffpermeable Bodenplatte wird ein Sauerstoffgradient im
30 photopolymerisierbaren Material eingestellt, der die photoinduzierte Reaktion an der Grenzfläche zwischen Bodenplatte und Polymermaterial unterbindet. Der Prozess der Photopolymerisation beginnt üblicherweise mit der Absorption eines Photons durch einen sogenannten Photoinitiator. Der angeregte Photoinitiator
35

- 5 -

ist dann in der Lage, durch verschiedene Reaktionswege eine Vernetzung des Monomers zu starten. Der am weitesten verbreitete Reaktionsweg funktioniert über die Entstehung von Monomerradikalen, die in einer Kettenreaktion zu einer Polymerisation führen. Bei dem in der Veröffentlichung beschriebenen Verfahren wird die inhibierende Wirkung von Sauerstoff genutzt, durch den aktivierte Photoinitator- und Monomerradikale zu reaktionsträgen Peroxiradikalen umgewandelt werden. Im Bereich hoher Sauerstoffkonzentration entsteht eine sog. Dead-Zone von einigen 10 μm , in der keine oder nur geringe Polymerisation stattfindet. Hierdurch lässt sich die Adhäsion des Bauteils an der Bodenplatte verhindern, so dass auch die bisher erforderlichen Ablöseschritte entfallen. Dies ermöglicht einen kontinuierlichen Aufbauprozess (Vorschub der Z-Achse) mit sehr kurzen Prozesszeiten, die um einen Faktor von 25 - 100 gegenüber den bisherigen Prozesszeiten verkürzt sind. Dabei kann die Prozesszeit für ein typisches Bauteil von Stunden auf Minuten reduziert werden. Darüber hinaus wird das Bauteil nicht wie sonst üblich schichtweise aufgebaut. Allerdings benötigt diese Technik entsprechend semipermeable Bodenplatten, die Sauerstoffdiffusion in das photopolymerisierbare Material ist zudem nur schwer steuerbar und die fortwährende Inhibierung führt zu prozessbedingten Nachteilen. Auch in den ausgehärteten Bereichen des Bauteils wird Sauerstoff als Copolymer eingebaut, was zum einen zu einer thermischen Instabilität und zum anderen zur Verkürzung der gebildeten Kettenlängen führt. Diese kurzkettigen Polymere liegen nach der Reaktion zudem gelöst im Photoharz vor, wodurch die verwendeten Photoharze nur begrenzt wiederverwendbar sind.

- 6 -

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Verringerung der Grenzflächenadhäsion bei der Photopolymerisation anzugeben, das sich gut steuern lässt, keinen Sauerstoff oder andere
5 inhibierenden Stoffe in die Polymerisation einbringt und insbesondere bei generativen Fertigungsverfahren einen kontinuierlichen Aufbauprozess ermöglicht. Unter dem Begriff Photopolymerisation ist dabei in der vor-
10 induzierte Übergang eines flüssigen Stoffs zu einem festen Stoff zu verstehen. Dies kann durch eine Polymerisationsreaktion, eine sonstige Vernetzungsreaktion oder auch eine andere chemische Reaktion erfolgen. In gleicher Weise stellt ein photopolymerisierbares Material ein Material dar, das sich durch
15 Einwirkung von Strahlung entsprechend härten lässt.

Darstellung der Erfindung

Die Aufgabe wird mit dem Verfahren nach Patentanspruch 1 gelöst. Patentansprüche 16 und 17 geben
20 Anordnungen zur generativen Fertigung an, mit denen das vorgeschlagene Verfahren durchführbar ist. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sowie der Anordnungen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche oder
25 lassen sich der nachfolgenden Beschreibung sowie den Ausführungsbeispielen entnehmen.

Bei dem vorgeschlagenen Verfahren zur Verringerung der Grenzflächenadhäsion wird ein photopolymerisierbares Material, insbesondere ein Photoharz, mit erster
30 optischer Strahlung einer ersten Zentralwellenlänge bestrahlt, um das photopolymerisierbare Material durch die Bestrahlung zumindest teilweise auszuhärten. Ein Objekt, an dem die Grenzflächenadhäsion verringert werden soll, steht dabei in Kontakt mit dem photopolymerisierbaren Material. Es kann sich dabei bspw. um
35

- 7 -

ein plattenförmiges Objekt aus Glas oder einem anderen optisch transparenten Material handeln, bspw. um eine Bodenplatte oder eine Bauplattform bei einer generativen Fertigungstechnik oder auch um eine Prägeplatte
5 beim UV-Prägen. Erfolgt die Bestrahlung mit der ersten optischen Strahlung durch das Objekt hindurch, so muss das Objekt nicht vollständig optisch transparent sein, sondern lediglich in dem Bereich, durch den die Bestrahlung des photopolymerisierbaren Materials
10 erfolgt. Erfolgt die Bestrahlung nicht durch das Objekt hindurch, so muss es auch nicht optisch transparent sein. Je nach Anwendung und eingesetzter Technik kann die Bestrahlung zur Aushärtung hierbei ortsselektiv oder auch vollflächig erfolgen. Unter einer voll-
15 flächigen Bestrahlung ist dabei zu verstehen, dass die gesamte oder wenigstens der größte Teil der Grenzfläche des photopolymerisierbaren Materials zum Objekt gleichzeitig bestrahlt wird. Für eine ortsselektive Bestrahlung wird wiederum die Grenzfläche lediglich zu
20 jedem Zeitpunkt nur lokal bestrahlt, bspw. über einen geführten Laserstrahl oder über die Projektion eines Belichtungsmusters mit Hilfe eines Mikrospiegelarrays. Bei dem vorgeschlagenen Verfahren wird bei der Aushärtung die Adhäsion des photopolymerisierbaren Materials
25 an dem Objekt dadurch verringert oder vollständig unterbunden, dass eine dünne Schicht des photopolymerisierbaren Materials an der Grenzfläche zwischen dem Objekt und dem photopolymerisierbaren Material, an der die Bestrahlung erfolgt, gleichzeitig oder alternierend
30 zur Bestrahlung mit der ersten optischen Strahlung mit zweiter optischer Strahlung einer unterschiedlichen zweiten Zentralwellenlänge bestrahlt wird. Das photopolymerisierbare Material, die zweite Zentralwellenlänge und die Intensität der zweiten optischen Strahlung
35 werden dabei so aufeinander abgestimmt gewählt,

- 8 -

dass das durch die erste optische Strahlung angeregte photopolymerisierbare Material in der an die Grenzfläche angrenzenden dünnen Schicht mit der zweiten optischen Strahlung in einen Zustand gebracht wird, in dem die Photopolymerisation vollständig oder zumindest zum Teil unterbunden wird. Unter einer alternierenden Bestrahlung ist dabei zu verstehen, dass sowohl die erste optische Strahlung als auch die zweite optische Strahlung jeweils amplitudenmoduliert, bspw. in Form gepulster Strahlung, eingesetzt werden, wobei dann jeweils ein Puls der zweiten optischen Strahlung zeitlich versetzt zu einem Puls der ersten optischen Strahlung auf die Grenzfläche bzw. durch die Grenzfläche hindurch in das photopolymerisierbare Material gerichtet wird. Die Pulse können dabei zeitlich nicht oder auch teilweise überlappen. Die Bestrahlung mit der zweiten optischen Strahlung erfolgt dabei vorzugsweise vollflächig oder in einer Fläche die zumindest die Fläche der ersten Bestrahlung einschließt. Bei ortselektiver Bestrahlung mit der ersten optischen Strahlung ist jedoch auch eine entsprechend ortsselektive Bestrahlung mit der zweiten optischen Strahlung möglich, vorzugsweise koaxial oder leicht schräg zur ersten optischen Strahlung.

Durch das vorgeschlagene Verfahren wird die photoinduzierte Vernetzung an der Grenzfläche zum Objekt, durch die oder an der die Bestrahlung mit der ersten optischen Strahlung erfolgt, durch eine optische Methode unterbunden oder zumindest stark verringert. Während bei dem vergleichbaren Verfahren des Standes der Technik der Sauerstoff erst die Entstehung der Kettenreaktion unterbindet, kann das vorgeschlagene Verfahren schon direkt nach bzw. während der Absorption der ersten optischen Strahlung durch das photopolymerisierbare Material in den Prozess eingreifen, aber auch

- 9 -

analog zum Stand der Technik bei späteren Schritten der Polymerisation eingreifen. Die Grundidee des vorgeschlagenen Verfahrens besteht dabei darin, eine zweite Lichtquelle mit anderer Wellenlänge zu nutzen, die die Anregung des zur Härtung verwendeten Lichtes rückgängig macht. So kann bei einer Härtung mit UV-Licht bspw. sichtbares Licht als zweite optische Strahlung eingesetzt werden. Dadurch steht die durch die erste optische Strahlung eingebrachte Energie für eine Vernetzung/Polymerisation nicht mehr zur Verfügung.

Die Technik der optischen Inhibierung der Photopolymerisation ist bspw. bereits aus J. Fischer et al., „Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy“, Optical Materials Express Vol.1, No. 4, 2011, Seiten 615 - 624, bekannt, um dadurch die Auflösung bei der Zwei-Photonen-induzierten Vernetzung zu erhöhen. Auf eine Nutzung dieser Technik zur Verminderung der Grenzflächenadhäsion oder zur Verwirklichung eines kontinuierlichen Prozesses geben diese Anwendungen jedoch keinerlei Hinweise.

Die bei dem vorgeschlagenen Verfahren genutzte Technik der Inhibierung der Photopolymerisation lässt sich bspw. mit einem photopolymerisierbaren Material nutzen, das einen Photoinitiator für die Initiierung der Polymerisationskettenreaktion enthält. Der Photoinitiator wird dabei durch die erste optische Strahlung bspw. von einem Niveau S_0 in das Niveau S_1 angeregt. Nach einer Änderung der Spin-Zustände kann der angeregte Photoinitiator durch ein sog. Inter-system-Crossing (ISC) in einen Triplettzustand T_1 übergehen. Von diesem Zustand aus ist eine Initiierung der Polymerisationskettenreaktion möglich. Durch Bestrahlung mit der optischen Strahlung der zweiten Zentralwellenlänge kann der Übergang von S_1 nach T_1

- 10 -

verhindert werden, indem der Photoinitiator durch die optische Strahlung der zweiten Zentralwellenlänge bspw. zu einer stimulierten Emission gezwungen wird und seine Energie durch die Abgabe eines Photons verliert. Die Polymerisation kann demnach durch Bestrahlung des angeregten Photoinitiators mit der zweiten Zentralwellenlänge inhibiert werden. Vorzugsweise wird daher bei dem vorgeschlagenen Verfahren ein photopolymerisierbares Material mit einem geeigneten Photoinitiator eingesetzt, der durch die erste optische Strahlung angeregt wird, wobei der durch die erste optische Strahlung angeregte Photoinitiator dann mit der zweiten optischen Strahlung in einen Zustand gebracht wird, in dem er keine Photopolymerisation initiiert. Dies kann bspw. nach dem oben beschriebenen Mechanismus erfolgen. In Abhängigkeit vom eingesetzten Photoinitiator sind jedoch auch andere Mechanismen möglich.

Auch wenn in den meisten Fällen ein photopolymerisierbares Material mit einem derartigen Photoinitiator eingesetzt wird, existieren auch photopolymerisierbare Materialien ohne Photoinitiator, bei denen eine optische Inhibierung der Photopolymerisation ebenfalls gemäß dem vorgeschlagenen Verfahren durchgeführt werden kann. Der für die optische Inhibierung genutzte physikalische Prozess in dem photopolymerisierbaren Material ist dabei für das vorgeschlagene Verfahren nicht entscheidend. So kann beispielsweise das photopolymerisierbare Material auch eine Verbindung oder eine Kombination von Verbindungen enthalten, die durch die zweite optische Strahlung in einen angeregten Zustand gebracht wird, in dem sie die Photopolymerisation inhibiert.

Für die Verringerung oder Unterbindung der Grenzflächenadhäsion muss die Photopolymerisation an

der Grenzfläche lediglich in einer dünnen Schicht verringert oder verhindert werden, die eine geringere Dicke aufweist als die mit der ersten optischen Strahlung jeweils ausgehärtete Schicht. Vorzugsweise wird die Intensität der zweiten optischen Strahlung daher so gewählt, dass die an die Grenzfläche angrenzende dünne Schicht des photopolymerisierbaren Materials, in der die Photopolymerisation deutlich verringert oder verhindert werden soll, eine Schichtdicke von weniger als 20 μm aufweist.

Das vorgeschlagene Verfahren nutzt das physikalische Prinzip der optisch initiierten Inhibierung, um eine dünne Zone bzw. Schicht an der Grenzfläche zum Objekt, bspw. der Bodenplatte oder einer Bauplattform bei einem generativen Fertigungsverfahren, zu erzeugen, in der keine oder nur eine deutlich reduzierte Photopolymerisation stattfindet. Damit lässt sich bei generativen Fertigungsverfahren ein kontinuierlicher Bauprozess ohne geschichtete Struktur realisieren. Dies ermöglicht sowohl eine deutliche Verringerung der Prozesszeiten, wie sie für die industrielle Fertigung erforderlich ist, als auch die Realisierung mechanisch stabilerer Bauteile. Des Weiteren kann auch eine Bewegung einer Plattform oder anderweitig ausgestaltete Trägerform (z.B. Walze etc.) für die herzustellenden Bauteile in andere Raumrichtungen, z.B. seitlich erfolgen, da keine oder nur verringerte Haftung zum Boden vorliegt.

Die auf die Grenzfläche bezogene Eindringtiefe der zweiten optischen Strahlung in das photopolymerisierbare Material muss geeignet eingestellt werden, um lediglich in der dünnen Schicht die Vernetzung zu inhibieren, in größerem Abstand von bspw. ca. 10 bis 100 μm von der Grenzfläche jedoch eine Vernetzung zu ermöglichen. Die Eindringtiefe kann bspw. über die

- 12 -

Intensität der zweiten optischen Strahlung gesteuert werden. Für die Einkopplung der zweiten optischen Strahlung bestehen in Abhängigkeit von der jeweiligen Anwendung und der Ausgestaltung des Objekts unterschiedliche Möglichkeiten. Im Folgenden wird hierbei beispielhaft auf die Anwendung der generativen Fertigung Bezug genommen, bei der die Bestrahlung mit der ersten optischen Strahlung durch die Bodenplatte hindurch oder - in einer Ausgestaltung des vorliegenden Verfahrens - durch die Bauplattform hindurch erfolgt. Für die Bestrahlung mit der zweiten optischen Strahlung bieten sich dabei unterschiedliche Möglichkeiten. So kann eine flächige Bestrahlung mit der zweiten optischen Strahlung coaxial oder parallel zur ersten optischen Strahlung durch die Bodenplatte oder Bauplattform erfolgen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die dünne an die Grenzfläche angrenzende Schicht von der Seite, d.h. parallel zur Grenzfläche, mit der zweiten optischen Strahlung von einer oder mehreren Seiten gleichzeitig zu bestrahlen. Dies kann dann durch eine sog. Sheet-Strahlung erfolgen, d.h. durch Auffächerung eines Laserstrahls in einer Ebene. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Absorption der zweiten optischen Strahlung durch das photopolymerisierbare Material nur in dem angeregten Bereich signifikant ist, so dass bei ortsselektiver Bestrahlung mit der ersten optischen Strahlung auch nur dort eine nennenswerte Absorption der zweiten optischen Strahlung stattfindet. Es besteht auch die Möglichkeit, die Bodenplatte oder Bauplattform mit einer aufgerauten Oberfläche oder alternativ einer Folie zur Lichtauskopplung und seitlicher Einstrahlung der inhibierenden Wellenlänge (zweite optische Strahlung) auszustatten. Auf diese Weise lässt sich ebenfalls die zweite optische

Strahlung gleichmäßig über einen größeren Flächenbereich verteilen. Eine weitere Möglichkeit der Bestrahlung mit der zweiten optischen Strahlung besteht darin, eine Bodenplatte oder Bauplattform mit

5 selbstleuchtenden Eigenschaften zu wählen. Dies kann bspw. durch Integration von transparenten OLEDs erreicht werden, die für die härtende Strahlung, d. h. die erste optische Strahlung möglichst gut transparent sein sollten. Um die Eindringtiefe der zweiten

10 optischen Strahlung stärker zu begrenzen, kann auch ein Absorber als Additiv in dem photopolymerisierbaren Material eingesetzt werden, der die zweite optische Strahlung stärker absorbiert als die erste optische Strahlung.

15 In einer bevorzugten Ausgestaltung wird die Bodenplatte oder Bauplattform so ausgebildet, dass sie die zweite optische Strahlung vergleichbar einem Wellenleiter mittels Totalreflexion entlang der Grenzfläche führen kann. Dadurch entsteht an der

20 Grenzfläche eine evaneszente Welle, die eine geringe Eindringtiefe in das photopolymerisierbare Material hat. Typische Eindringtiefen dieser evaneszenten Welle liegen in der Größenordnung von einigen μm . Die Eindringtiefe lässt sich auch durch den Einstrahlwinkel

25 in die wellenleitende Struktur und damit durch den Reflexionswinkel an der Grenzfläche steuern. Die evaneszente Welle führt unmittelbar an der Grenzfläche zu einer Wechselwirkung mit dem angeregten photopolymerisierbaren Material und damit zur photochemischen

30 Inhibierung. Es ist dann kein weiteres Additiv zur Kontrolle der Eindringtiefe der inhibierenden Strahlung mehr notwendig. Die evaneszente Welle sollte dabei möglichst homogen erzeugt werden. Interferenzeffekte, die einer Homogenisierung entgegen wirken könnten,

- 14 -

lassen sich bspw. durch die Verwendung von kurz-
kohärentem Licht als zweiter optischer Strahlung
minimieren.

Mit dem vorgeschlagenen Verfahren lässt sich bei
5 der generativen Fertigung auch eine inverse Anordnung
realisieren. Dabei erfolgt die Belichtung nicht durch
die Bodenplatte sondern durch die von oben eintauchende
die Bauplattform hindurch. Durch die zweite optische
Strahlung wird die Haftung an der Unterseite der
10 Bauplattform verhindert, so dass das Objekt durch
Bewegung der Bauplattform in z-Richtung sowie evtl.
auch in andere Raumrichtungen von der Bodenplatte aus
aufgebaut wird. Auf diese Weise wird das Objekt nicht
bewegt und verbleibt während des Aufbaus an der
15 Bodenplatte. Das Material wird bei dieser Ausführung
stetig nachgefüllt. Die Bauplattform kann dabei bspw.
einen prismatischen Querschnitt aufweisen, um die
seitliche Einkopplung der zweiten optischen Strahlung
und die Bestrahlung der dünnen Schicht mit Hilfe einer
20 evaneszenten Welle zu ermöglichen.

In einer Weiterbildung kann die Bauplattform dabei
auch so gestaltet sein, dass sie sich frei in dem
photopolymerisierbaren Material bewegen lässt. Auf
diese Weise lassen sich bspw. vorhandene polymere oder
25 metallische Objekte mit einer Polymerstruktur
dekorieren.

In einer weiteren Ausführung der inversen
Anordnung können die erste und die zweite optische
Strahlung auch durch eine lichtleitende Einrichtung
30 gelenkt werden, deren Austrittsfläche (ähnlich einem
Endoskop) frei in dem photopolymerisierbaren Material
beweglich ist. Dabei erfolgt die Belichtung ebenfalls
nicht durch die Bodenplatte sondern durch eine Art
beweglichen, optischen Druck- oder Belichtungskopf, der
35 von oben in das photopolymerisierbare Material

- 15 -

eintaucht, jedoch auf einer feststehenden oder ebenfalls beweglichen Bauplattform polymerisiert. Durch die zweite optische Strahlung wird die Haftung an der Unterseite bzw. Lichtauskoppelfläche des beweglichen Druckkopfs verhindert, so dass das Objekt durch Bewegung der Bauplattform oder des Druckkopfs in alle Raumrichtungen von der Bodenplatte aus aufgebaut wird. Hierdurch kann eine neue Form der generativen Fertigung realisiert werden, bei der der Benutzer direkt eine Struktur schreiben kann, ohne die Notwendigkeit, einen CAD/CAM-Prozess durchlaufen zu müssen. Diese Ausführungsform ermöglicht auch eine Dekoration anderer Bauteile mit polymeren Strukturen.

Die oben beschriebenen Möglichkeiten der Beleuchtung mit der zweiten optischen Strahlung lassen sich selbstverständlich auch bei anderen Anwendungen bzw. Objekten einsetzen. So kann das Verfahren nicht nur zum Aufbau von 3D-Objekten genutzt werden, sondern ermöglicht bspw. auch das UV-Prägen einer Oberfläche mit photohärtbaren Polymeren. Dabei wird das photopolymerisierbare Material durch die Prägeplatte hindurch mit der ersten optischen Strahlung bestrahlt und gleichzeitig durch die zweite optische Strahlung die Haftung an der Prägeplatte verhindert. Die Einkopplung der zweiten optischen Strahlung kann dabei mit den gleichen Techniken erfolgen, wie sie vorangehend am Beispiel der generativen Fertigung erläutert wurden. Dabei wird die Adhäsion zum Prägewerkzeug vermindert oder unterbunden, so dass ein verbessertes Prägen ermöglicht wird.

Das Verfahren lässt sich besonders vorteilhaft für die generative Fertigung von Kunststoffbauteilen als Prototyp, Kleinserienprodukt, verlorene Form oder für sonstige Kunststoffteile einsetzen. Beispielhafte Anwendungsgebiete sind die Schmuckindustrie sowie

- 16 -

Dentallabore. Diese Anwendungen sind jedoch nur beispielhaft zu verstehen. Das Verfahren lässt sich bei allen Anwendungen einsetzen, bei denen ein photopolymerisierbares Material durch ein zumindest teilweise optisch transparentes Objekt hindurch, das in Kontakt mit dem photopolymerisierbaren Material steht, zur Aushärtung bestrahlt wird.

Bevorzugte für die Durchführung des Verfahrens ausgebildete Anordnungen zur generativen Fertigung, weisen ein Aufbaubehältnis für polymerisierbares Material sowie eine in das Aufbaubehältnis absenk-
bare Bauplattform auf, die sich im Aufbaubehältnis in einer Richtung senkrecht zur Bodenplatte des Aufbaubehältnisses, in der vorliegenden Patentanmeldung auch als z-
Richtung oder z-Achse bezeichnet, oder auch in andere Richtungen verfahren lässt. Weiterhin verfügen die Anordnungen über wenigstens eine erste Strahlungsquelle, die erste optische Strahlung einer ersten Zentralwellenlänge emittiert und wenigstens eine zweite Strahlungsquelle, die zweite optische Strahlung einer zweiten Zentralwellenlänge emittiert. Entweder die Bodenplatte oder die Bauplattform sind zumindest teilweise optisch transparent ausgebildet, um eine Bestrahlung eines in dem Aufbaubehältnis eingefüllten photopolymerisierbaren Materials durch die Bodenplatte oder durch die Bauplattform hindurch zu ermöglichen. Eine optische Anordnung ermöglicht die Bestrahlung eines in dem Aufbaubehältnis eingefüllten photopolymerisierbaren Materials durch die Bodenplatte bzw. Bauplattform hindurch mit der ersten optischen Strahlung und einer dünnen Schicht des photopolymerisierbaren Materials an einer Grenzfläche zwischen der Bodenplatte bzw. Bauplattform und dem photopolymerisierbaren Material mit der zweiten optischen Strahlung.

35

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Das vorliegende Verfahren sowie für die Durchführung des Verfahrens ausgebildete Anordnungen werden nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit den Zeichnungen nochmals näher erläutert. Hierbei zeigen:

- Fig. 1 eine schematische Darstellung beispielhafter Prozesse bei der Aktivierung und optischen Inhibierung der Photopolymerisation in einem photopolymerisierbaren Material;
- Fig. 2 ein erstes Beispiel für eine Anordnung zur Durchführung des vorgeschlagenen Verfahrens bei der generativen Fertigung;
- Fig. 3 ein zweites Beispiel einer Anordnung zur Durchführung des vorgeschlagenen Verfahrens bei der generativen Fertigung;
- Fig. 4 ein drittes Beispiel einer Anordnung zur Durchführung des vorgeschlagenen Verfahrens bei der generativen Fertigung;
- Fig. 5 ein viertes Beispiel einer Anordnung zur Durchführung des vorgeschlagenen Verfahrens bei der generativen Fertigung in einem Ausschnitt;
- Fig. 6 ein fünftes Beispiel einer Anordnung zur Durchführung des vorgeschlagenen Verfahrens bei der generativen Fertigung in einem Ausschnitt;
- Fig. 7 ein sechstes Beispiel einer Anordnung zur Durchführung des vorgeschlagenen Verfahrens bei der generativen Fertigung in einem Ausschnitt;
- Fig. 8 ein siebtes Beispiel einer Anordnung zur Durchführung des vorgeschlagenen Verfahrens bei der generativen Fertigung; und

Fig. 9 ein Beispiel einer Anordnung zur Durchführung des vorgeschlagenen Verfahrens beim UV-Prägen.

5 Wege zur Ausführung der Erfindung

Bei dem vorgeschlagenen Verfahren wird das photopolymerisierbare Material zur Aushärtung mit erster optischer Strahlung einer ersten Zentralwellenlänge bestrahlt, während gleichzeitig oder alternierend zur Bestrahlung mit der ersten optischen Strahlung eine dünne Schicht an der Grenzfläche zwischen dem polymerisierbaren Material und dem Objekt, durch die die Bestrahlung hindurch erfolgt, mit (zweiter) optischer Strahlung einer zweiten Zentralwellenlänge bestrahlt wird, durch die in dieser dünnen Schicht die Photopolymerisation zumindest teilweise inhibiert wird. Hierzu müssen das photopolymerisierbare Material, die zweite Zentralwellenlänge sowie die Intensität der zweiten optischen Strahlung aufeinander angepasst gewählt werden. Dies kann über die Wahl eines geeigneten Photoinitiators in dem photopolymerisierbaren Material erfolgen. Ein für das vorgeschlagene Verfahren geeigneter Photoinitiator ist DETC (7-Diethylamino-3-Thenoylcoumarin) der beispielsweise für acrylische Photoharze (Acrylat, Methacrylat Bestandteile) eingesetzt werden kann. Der Photoinitiator wird dabei durch die erste optische Strahlung vom Grundzustand S_0 in den angeregten energetischen Zustand S_1 angeregt. Die zur Aktivierung benötigte Wellenlänge (erste Zentralwellenlänge) liegt in einem Bereich von 350 - 500 nm. Ohne weitere Bestrahlung erfolgt dann ein Übergang in einen Triplettzustand T_1 , von dem aus die Photopolymerisation initiiert wird. Durch Bestrahlung mit zweiter optischer Strahlung einer zweiten Zentralwellenlänge kann jedoch der angeregte Zustand S_1 des

- 19 -

Photoinitiators entleert werden, so dass dann keine Übergänge in den Triplettzustand T_1 und somit keine Photopolymerisation mehr initiiert werden kann. Die Übergänge zwischen den einzelnen Zuständen sind in der Figur 1 schematisch dargestellt. Die Entleerung kann im Beispiel des obigen Photoinitiators mittels stimulierter Emission erfolgen. Die Energie zur stimulierten Emission liegt bei diesem Photoinitiator in einem Wellenlängenbereich von 450 bis 600 nm. Die zweite Zentralwellenlänge muss daher in dem Bereich zwischen >500 nm und 600 nm liegen. Bei einem photopolymerisierbaren Material mit diesem Photoinitiator ist es daher möglich, den Photoinitiator mittels UV-Licht einer Wellenlänge von bspw. 380 nm in einen angeregten Zustand zu überführen und durch Verwendung von Licht einer Wellenlänge von bspw. 532 nm die Bildung eines reaktionsinitiiierenden Triplets zu unterbinden.

Die Bestrahlung des photopolymerisierbaren Materials mit der zweiten optischen Strahlung muss dabei derart erfolgen, dass die Photopolymerisation lediglich in einer dünnen Schicht an die Grenzfläche zum Objekt inhibiert wird. Dabei müssen prinzipiell die erste und zweite Zentralwellenlänge geeignet gewählt werden, da sie die Wechselwirkung mit dem photopolymerisierbaren Material bzw. dem Photoinitiator durch die vorgegebenen Energielücken und die optische Eindringtiefe beeinflussen. Weiterhin müssen die Leistungsdichten der ersten und zweiten optischen Strahlung, im Folgenden auch als vernetzende und inhibierende Strahlung bezeichnet, im obigen Sinne angepasst werden, um die Inhibierung lediglich in einer dünnen Schicht an der Grenzfläche zu erreichen. Bei Einsatz von gepulster Strahlung kann auch der zeitliche Abstand zwischen dem vernetzenden Puls und dem inhibierenden Puls Einfluss auf die gewünschte

- 20 -

Inhibierung haben. Kürzere Pulse führen dazu, dass eine höhere Intensität für eine Inhibierung zur Verfügung steht. Allerdings muss bei der Verwendung gepulster Strahlung dann der zeitliche Abstand der Pulse auf die
5 jeweiligen Lebensdauern der angeregten Zustände angepasst werden, damit die Entleerung des angeregten Zustandes vor dem Übergang in den die Photopolymerisation initiierenden Zustand erfolgt. Bei Einsatz von cw-Strahlung (cw: continuous wave) zumindest für die
10 zweite optische Strahlung wird dieses Problem umgangen.

Figur 2 zeigt ein erstes Beispiel für eine mögliche Ausgestaltung einer Anordnung der generativen Fertigung, bei der das vorgeschlagene Verfahren zum Einsatz kommt. In der Figur ist das Behältnis mit dem
15 flüssigen photopolymerisierbaren Material bzw. Photoharz 3 zu erkennen, in dem eine Bauplattform 1 in z-Richtung bewegt werden kann. Zur Erzeugung einer 3D-Struktur 2, d.h. dem dreidimensionalen Bauteil, wird durch die optisch transparente Bodenplatte 5 des
20 Behältnisses erste optische Strahlung eingestrahlt, mit der eine Schicht zwischen der Bauplattform 1 bzw. dem Bauteil 2 und der Bodenplatte 5 belichtet und ausgehärtet wird. Die Bauplattform 1 wird zu diesem Zweck zunächst bis auf die Dicke dieser Schicht an die
25 Bodenplatte 5 abgesenkt. Der vernetzende Lichtstrahl 6 der ersten optischen Strahlung wird hierbei über eine geeignete Strahlquelle 7 erzeugt und entsprechend der gewünschten dreidimensionalen Struktur über die zu vernetzende Schicht geführt, um diese ortsselektiv
30 auszuhärten. Beim vorgeschlagenen Verfahren wird nun gleichzeitig eine dünne Schicht an der Grenzfläche zur Bodenplatte 5, im Folgenden auch als Inhibierungszone 4 bezeichnet, vollflächig mit einem inhibierenden Lichtstrahl 9 der zweiten optischen Strahlung beleuchtet,
35 der aus einer zweiten Strahlquelle 8 stammt. Die

- 21 -

Intensität dieses inhibierenden Lichtstrahls 9 ist dabei so gewählt, dass durch diesen lediglich eine dünne Schicht, dünner als die mit dem vernetzenden Lichtstrahl 6 auszuhärtende Schicht, hinsichtlich der Polymerisation beeinflusst wird. Durch den inhibierenden Lichtstrahl 9 wird in dieser dünnen Schicht bzw. Inhibierungszone 4 die Polymerisation verhindert, so dass die durch den vernetzenden Lichtstrahl 6 dann ausgehärtete Schicht nicht an der Bodenplatte 5 sondern nur an der Bauplattform 1 oder dem Bauteil 2 haftet.

Der Fertigungsprozess kann damit so durchgeführt werden, dass die Bauplattform 1 kontinuierlich in z-Richtung von der Bodenplatte 5 weg bewegt wird, während die 3D-Struktur 2 entsprechend der gewünschten Geometrie mit dem vernetzenden Lichtstrahl 6 ausgehärtet wird. Dies ermöglicht einen kontinuierlichen Fertigungsprozess ohne den bisher resultierenden schichtweisen Aufbau.

Die inhibierende Lichtstrahlung 9 lässt sich auch in anderer Weise zur Belichtung lediglich einer sehr dünnen Schicht an der Grenzfläche zur Bodenplatte 5 einkoppeln. Dies ist anhand der Figur 3 dargestellt. In diesem Beispiel wird eine Bodenplatte 5, 17 verwendet, die z.B. eine im Querschnitt prismatische Form aufweisen kann, wie dies in der Figur angedeutet ist. In diese Bodenplatte 5, 17 lässt sich der inhibierende Lichtstrahl 9 so einkoppeln, dass er in der Bodenplatte 5, 17 mittels Totalreflexion entlang der Grenzfläche geführt wird. Für den Grenzwinkel der Totalreflexion θ gilt: $\theta = \arcsin(n_2/n_1)$, wobei der Brechungsindex n_1 der Bodenplatte größer als der Brechungsindex n_2 des photopolymerisierbaren Materials sein muss. Für den Übergang einer Bodenplatte 5, 17 aus Glas zu einem Polymer mit $n_2 = 1,4$ ergibt sich damit ein Grenzwinkel der Totalreflexion θ von ca. 67° , der bei optisch

- 22 -

dichteren Polymeren ansteigt. Das Material der Bodenplatte 5, 17 sollte daher in dieser Ausgestaltung mit möglichst hohem Brechungsindex gewählt werden.

Auf diese Weise entsteht eine evaneszente Welle 10 an der Grenzfläche zum photopolymerisierbaren Material, deren Eindringtiefe in das photopolymerisierbare Material sehr gering ist. Die Eindringtiefe lässt sich zusätzlich über den Einstrahlwinkel 11 und die Intensität der inhibierenden Strahlung 9 in die Bodenplatte 5, 17 steuern, der größer oder gleich dem Totalreflexionswinkel sein muss. Die evaneszente Welle 10 ist in der Figur angedeutet. Auch bei dieser Ausgestaltung entsteht somit eine Inhibierungszone 4, in der keine Photopolymerisation stattfindet. Diese Ausgestaltung hat den Vorteil, dass die Eindringtiefe der inhibierenden Strahlung 9 in das photopolymerisierbare Material 3 in jedem Falle sehr gering bleibt und nicht über die Intensität oder zusätzliche Absorber im photopolymerisierbaren Material eingestellt werden muss.

Das vorgeschlagene Verfahren ermöglicht auch einen generativen Fertigungsprozess, bei dem das Bauteil nicht an der Bauplattform, sondern an der Bodenplatte 5 haftet. Eine derartige Technik ist in der Figur 4 beispielhaft dargestellt. In diesem Falle erfolgt die Bestrahlung mit der ersten und zweiten optischen Strahlung durch die entsprechend optisch transparent ausgebildete Bauplattform 16. Beim Beginn des Aufbauprozesses haftet dabei das ausgehärtete photopolymerisierte Material an der Bodenplatte 5 und wird kontinuierlich auf dieser aufgebaut. Eine Haftung an der Unterseite der Bauplattform 16 wird durch die inhibierende Strahlung 9 vermieden, die in diesem Beispiel in gleicher Weise wie bei Figur 2 koaxial zum vernetzenden Lichtstrahl 6, diesmal allerdings durch die Bauplattform 16 hindurch, eingestrahlt wird, um an

- 23 -

der Unterseite der Bauplattform 16 die Inhibierung der Photopolymerisation in einer dünnen Schicht 4 zu erreichen. Der Aufbau des Bauteils 2 erfolgt dabei wiederum durch kontinuierliche Verschiebung der Bauplattform 16 in z-Richtung, während gleichzeitig über den vernetzenden Lichtstrahl 6 die gewünschte dreidimensionale Struktur ausgehärtet wird. Um eine Aushärtung des photopolymerisierbaren Materials oberhalb der in das Harzbad 3 eingetauchten Bauplattform 16 zu vermeiden, durch das hindurch in diesem Beispiel die vernetzende Strahlung 6 eingestrahlt wird, wird dieser Bereich im vorliegenden Beispiel gleichzeitig mit Hilfe eines seitlich eingestrahnten inhibierenden Lichtstrahls 9 unterbunden. Diese seitliche Einstrahlung kann in Form eines aufgefächerten Laserstrahls (Sheet-Strahlung) erfolgen. Es ist jedoch auch möglich, die Bauplattform 16 so auszugestalten, dass diese an der Rückseite einen geeignet ausgeformten Schacht aufweist, bspw. in Form eines Tubus, der ein Eindringen des photopolymerisierbaren Materials in den von der vernetzenden Strahlung eingenommenen Bereich hinter der Bauplattform 16 verhindert. Dadurch muss hinter bzw. oberhalb der Bauplattform 16 keine Inhibierung mehr erfolgen, sondern lediglich in der Grenzfläche zwischen Bauplattform 16 und photopolymerisierbarem Material 3 oberhalb von Bodenplatte 5 bzw. Bauobjekt 2.

Figur 5 zeigt schematisch einen Ausschnitt einer Anordnung, bei der die inhibierende Lichtstrahlung 9 in Form von Sheet-Strahlung seitlich, parallel zur Grenzfläche an der Bodenplatte 5 eingestrahlt wird. Der Aufbau des Bauteils 2 erfolgt hierbei in gleicher Weise, wie bereits in Verbindung mit Figur 2 erläutert.

In Figur 6 ist eine weitere Möglichkeit der Einkopplung der inhibierenden Lichtstrahlung 9 in das

- 24 -

photopolymerisierbare Material 3 in einem Ausschnitt einer entsprechenden Anordnung gezeigt. In diesem Beispiel weist die Bodenplatte 5 eine Licht streuende oder Licht ablenkende Struktur oder Schicht 14 auf, 5 beispielsweise eine lichtauskoppelnde Folie oder Membran oder eine aufgeraute Oberfläche. Durch diese Struktur oder Schicht 14 wird die seitlich in die Bodenplatte 5 eingekoppelte inhibierende Strahlung 9 über die Grenzfläche in das photopolymerisierbare 10 Material 3 gelenkt oder gestreut. Der Aufbau des Bauteils 2 erfolgt wiederum in gleicher Weise, wie bereits in Verbindung mit Figur 2 erläutert.

Figur 7 zeigt schematisch einen Ausschnitt einer Anordnung, bei der die inhibierende Strahlung in der 15 Bodenplatte 5 selbst erzeugt wird. Die Bodenplatte weist hierzu wenigstens eine integrierte Lichtquelle auf, im vorliegenden Beispiel eine teilweise transparente selbstleuchtende Oberfläche 15, die Licht der Inhibierungswellenlänge über die Grenzfläche in das 20 photopolymerisierbare Material 3 abstrahlt. Hierbei kann es sich bspw. um eine Schicht aus OLEDs handeln. Der Aufbau des Bauteils 2 erfolgt wiederum in gleicher Weise, wie bereits in Verbindung mit Figur 2 erläutert.

In einer weiteren Ausführungsform des vorgeschla- 25 genen Verfahrens sowie der zugehörigen Anordnung erfolgt die Bestrahlung mit der aushärtenden (ersten) 6 und inhibierenden (zweiten) optischen Strahlung 9 durch eine lichtleitende Einrichtung, wie dies schematisch im Beispiel der Figur 8 dargestellt ist. In diesem Bei- 30 spiel wird eine bewegliche und steuerbare Lichtleitfaser oder Endoskopvorrichtung 12 eingesetzt, über deren Auskoppellement 13, in der vorliegenden Patentanmeldung auch als Belichtungskopf bezeichnet, die Strahlung in das photopolymerisierbare Material 3

- 25 -

geleitet wird. An der Auskoppelfläche des Auskoppel-
elementes 13 wird hierbei durch die bspw. in einem
äußeren Bereich der Endoskopvorrichtung 12 geführte
inhibierende Strahlung 9 eine Inhibierungszone 4
5 erzeugt, durch die ein Anhaften ausgehärteter Bereiche
des photopolymerisierbaren Materials verhindert wird.
Dies kann hier auch mit der Technik der evaneszierenden
Welle erfolgen. Mit dieser Ausführungsform kann somit
ein Bauteil 2 durch entsprechende Bewegung bzw. Führung
10 des Auskoppелеlements 13 frei dreidimensional aufgebaut
werden. Das Auskoppелеlement 13 bildet dabei eine Art
beweglichen, optischen Druckkopf, mit dem nahezu
beliebige ausgehärtete Strukturen in das photopolymeri-
sierbare Material geschrieben werden können.

15 Ein Beispiel für eine andere Anwendung des
vorgesprochenen Verfahrens ist in Figur 8 schematisch
dargestellt. In diesem Beispiel wird das Verfahren beim
UV-Prägen eingesetzt, um ein Anhaften des Präge-
werkzeugs an der ausgehärteten Struktur zu verhindern.
20 Die Struktur 2 wird hierbei auf einer transparenten
Bodenplatte 5 geprägt, durch die hindurch das
photopolymerisierbare Material vollflächig mit der
aushärtenden UV-Lichtstrahlung 6 bestrahlt wird. Durch
das ebenfalls optisch transparente Prägewerkzeug 18
25 hindurch erfolgt die vollflächige Einstrahlung der
inhibierenden Lichtstrahlung 9. Durch diese inhi-
bierende Lichtstrahlung 9 wird eine Inhibierungszone 4
an der Grenzfläche des Prägewerkzeugs 18 zum photo-
polymerisierbaren Material erzeugt, die ein Anhaften
30 der ausgehärteten Struktur 2 am Prägewerkzeug 18
verhindert.

Mit dem vorgeschlagenen Verfahren und den darge-
stellten Anordnungen lässt sich die Prozessgeschwindig-
keit bei der generativen Fertigung durch einen
35 kontinuierlichen Aufbau des Bauteils drastisch erhöhen.

- 26 -

Ein Schichtaufbau wie bei der typischen schichtweisen
Verfestigung des Standes der Technik wird dadurch
vermieden, so dass die erzeugten Bauteile eine hohe und
isotrope mechanische Festigkeit aufweisen. Das
5 Verfahren erfordert keine Zugabe von Sauerstoff.
Dadurch können verbesserte mechanische Eigenschaften
durch Unterbindung der Bildung von kurzkettigen
Polymeren erreicht werden, wie sie bei Einsatz von
Sauerstoff auftreten. Die Inhibierung kann bei dem
10 Prozess sehr leicht gesteuert werden, indem die
inhibierende Strahlung in Intensität, Dosis oder auch
zeitlicher Abfolge (z.B. bei gepulster Strahlung)
eingestellt bzw. verändert wird. Im Falle der
evaneszenten Beleuchtung kann die Eindringtiefe des
15 inhibierenden Lichts zusätzlich durch eine Variation
des Einstrahlwinkels angepasst werden. Das Verfahren
lässt sich sehr leicht in bestehende generative
Fertigungsanlagen integrieren, die mit der hier
eingesetzten Grenzflächentechnik arbeiten. Bestehende
20 Photoharze müssen hierbei entweder nicht oder nur
leicht modifiziert werden, indem lediglich der
Photoinitiator ersetzt und eventuell ein Absorber
zugesetzt wird.

25

Bezugszeichenliste

	1	Bauplattform
5	2	3D-Struktur bzw. Bauteil
	3	Photoharz
	4	Inhibierungszone
	5	Bodenplatte
	6	vernetzender Lichtstrahl
10	7	Strahlquelle für vernetzenden Lichtstrahl
	8	Strahlquelle für inhibierenden Lichtstrahl
	9	inhibierender Lichtstrahl
	10	evaneszente Welle
	11	Einstrahlwinkel \geq Totalreflexionswinkel
15	12	bewegliche Lichtleitfaser/Endoskopvorrichtung
	13	Auskoppelement für vernetzende und inhibierende Strahlung
	14	Licht streuende oder ablenkende Struktur/Schicht
	15	selbstleuchtende Oberfläche
20	16	transparente Bauplattform
	17	Bauplattform für evaneszente Welle
	18	transparentes Prägwerkzeug
	S ₁	Grundzustand
	S ₂	angeregter Zustand
25	T ₁	Tripletzustand

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verringerung der Grenzflächenadhäsion
5 bei der Photopolymerisation, bei dem ein photopolymerisierbares Material (3) mit erster optischer Strahlung (6) einer ersten Zentralwellenlänge bestrahlt wird, um das photopolymerisierbare Material (3) durch die Bestrahlung zumindest
10 teilweise auszuhärten, dadurch gekennzeichnet, dass eine dünne Schicht des photopolymerisierbaren Materials (3) an einer Grenzfläche zwischen einem Objekt (1, 5), das in Kontakt mit dem photopolymerisierbaren Material (3) steht, und dem photopolymerisierbaren Material (3) gleichzeitig oder
15 alternierend zur Bestrahlung mit der ersten optischen Strahlung (6) mit zweiter optischer Strahlung (9) einer zweiten Zentralwellenlänge bestrahlt wird,
20 wobei das photopolymerisierbare Material (3), die zweite Zentralwellenlänge und eine Intensität der zweiten optischen Strahlung (9) so aufeinander abgestimmt gewählt werden, dass das durch die erste
25 optische Strahlung (6) angeregte photopolymerisierbare Material (3) in der dünnen Schicht mit der zweiten optischen Strahlung (9) in einen Zustand gebracht wird, in dem es keine oder eine verringerte Photopolymerisation startet.
30
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Objekt (1, 5) zumindest teilweise optisch
35 transparent ist und die Bestrahlung des photopolymerisierbaren Materials (3) mit der ersten

- 29 -

optischen Strahlung (6) durch das Objekt (1, 5) und die Grenzfläche hindurch erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass das photopolymerisierbare Material (3) eine
Verbindung oder eine Kombination von Verbindungen
zur Initiierung der Photopolymerisation enthält,
die durch die erste optische Strahlung (6) angeregt
10 wird, wobei die durch die erste optische Strahlung
(6) angeregte Verbindung oder Kombination von
Verbindungen mit der zweiten optischen Strahlung
(9) in einen Zustand gebracht wird, in dem sie
keine Photopolymerisation initiiert.
15
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das photopolymerisierbare Material (3) eine
Verbindung oder eine Kombination von Verbindungen
20 enthält, die durch die zweite optische Strahlung
(6) in einen angeregten Zustand gebracht wird, in
dem sie die Photopolymerisation inhibiert.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass die Intensität der zweiten optischen Strahlung
(9) so gewählt wird, dass die an die Grenzfläche
angrenzende dünne Schicht des photopolymerisier-
baren Materials (3) eine geringere Schichtdicke
30 aufweist als eine Schicht, die durch die Bestrah-
lung mit der ersten optischen Strahlung (6)
zumindest teilweise ausgehärtet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
35 dadurch gekennzeichnet,

- 30 -

dass die Bestrahlung des photopolymerisierbaren Materials (3) mit der ersten optischen Strahlung (6) ortsselektiv erfolgt.

- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Bestrahlung der Grenzfläche zwischen dem
Objekt (1, 5) und dem photopolymerisierbaren
10 Material (3) mit der zweiten optischen Strahlung
(9) vollflächig oder zumindest in einer Fläche
erfolgt, die die Bestrahlungsfläche der ersten
optischen Strahlung (6) einschließt.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein zumindest teilweise optisch transparentes
Objekt (1, 5) eingesetzt wird, das im Bereich der
Grenzfläche eine Licht streuende oder ablenkende
20 Struktur oder Schicht (14) aufweist und die
Bestrahlung mit der zweiten optischen Strahlung (9)
über die Licht streuende oder ablenkende Struktur
oder Schicht (14) erfolgt.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Bestrahlung mit der zweiten optischen
Strahlung (9) mit einer oder mehreren Lichtquellen
(15) erfolgt, die in das Objekt (1, 5) integriert
sind.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Bestrahlung mit der zweiten optischen
Strahlung (9) koaxial zur Bestrahlung mit der

- 31 -

ersten optischen Strahlung (6) erfolgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass die Bestrahlung mit der zweiten optischen
Strahlung (9) mit einem aufgefächerten Laserstrahl
parallel zur Grenzfläche erfolgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass ein zumindest teilweise optisch transparentes
Objekt (1, 5) eingesetzt wird, das eine über
Totalreflexion Licht leitende Schicht oder Platte
(17) an der Grenzfläche aufweist oder bildet, wobei
15 die zweite optische Strahlung (9) mittels
Totalreflexion in der Licht leitenden Schicht oder
Platte (17) geführt wird und die Bestrahlung mit
der zweiten optischen Strahlung (9) über eine sich
durch die Totalreflexion an der Grenzfläche
20 ausbildende evaneszente Welle (10) erfolgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12
bei der generativen Fertigung von Bauteilen.
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem als Objekt eine
Bodenplatte (5) oder eine Seitenwand oder eine
Abdeckung eines das photopolymerisierbare Material
(3) enthaltenden Behältnisses oder eine
Bauplattform (1) eingesetzt wird.
- 30 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12
bei der Prägung einer Schicht des photo-
polymerisierbaren Materials (3), insbesondere bei
der UV-Prägung, wobei das Objekt eine Prägeplatte

- 32 -

(18) darstellt.

16. Anordnung zur generativen Fertigung, die
- 5 - ein Aufbaubehältnis für polymerisierbares Material (3) mit einer zumindest teilweise optisch transparenten Bodenplatte (5),
 - eine in das Aufbaubehältnis absenkbare Bauplattform (1), die sich im Aufbaubehältnis verfahren lässt,
 - 10 - wenigstens eine erste Strahlungsquelle (7), die erste optische Strahlung (6) einer ersten Zentralwellenlänge emittiert und wenigstens eine zweite Strahlungsquelle (8), die zweite optische Strahlung (9) einer zweiten Zentralwellenlänge
 - 15 emittiert, und
 - eine optische Anordnung aufweist, mit der eine Bestrahlung eines in dem Aufbaubehältnis eingefüllten photopolymerisierbaren Materials (3) durch die Bodenplatte (5) hindurch mit der ersten
 - 20 optischen Strahlung (6) und einer dünnen Schicht des photopolymerisierbaren Materials (3) an einer Grenzfläche zwischen der Bodenplatte (5) und dem photopolymerisierbaren Material (3) mit der zweiten optischen Strahlung (9) erfolgen kann.
 - 25
17. Anordnung zur generativen Fertigung, die
- ein Aufbaubehältnis für polymerisierbares
 - Material (3),
 - eine in das Aufbaubehältnis absenkbare
 - 30 Bauplattform (16) oder einen in das Aufbaubehältnis absenkbaren Belichtungskopf (13), die/der zumindest teilweise optisch transparent ist und sich im Aufbaubehältnis verfahren lässt,
 - wenigstens eine erste Strahlungsquelle (7), die
 - 35 erste optische Strahlung (6) einer ersten

- 33 -

Zentralwellenlänge emittiert und wenigstens eine zweite Strahlungsquelle (8), die zweite optische Strahlung (9) einer zweiten Zentralwellenlänge emittiert, und

5 - eine optische Anordnung aufweist, mit der eine Bestrahlung eines in dem Aufbaubehältnis eingefüllten photopolymerisierbaren Materials (3) durch die Bauplattform (16) hindurch oder über den Belichtungskopf (13) mit der ersten optischen
10 Strahlung (6) und einer dünnen Schicht des photopolymerisierbaren Materials (3) an einer Grenzfläche zwischen der Bauplattform (1) oder einer Lichtaustrittsfläche des Belichtungskopfes (13) und dem photopolymerisierbaren Material (3)
15 mit der zweiten optischen Strahlung (9) erfolgen kann.

18. Anordnung zur generativen Fertigung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet,
20 dass die Bodenplatte (5) eine über Totalreflexion Licht leitende Schicht oder Platte (17) an der Grenzfläche aufweist oder bildet, in die die zweite optische Strahlung (9) eingekoppelt und entlang der Grenzfläche geführt wird.

25
19. Anordnung zur generativen Fertigung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet,
dass die Bauplattform (1) oder der Belichtungskopf (13) eine über Totalreflexion Licht leitende
30 Schicht oder Platte an der Grenzfläche aufweist oder bildet, in die die zweite optische Strahlung (9) eingekoppelt und entlang der Grenzfläche geführt wird.

35

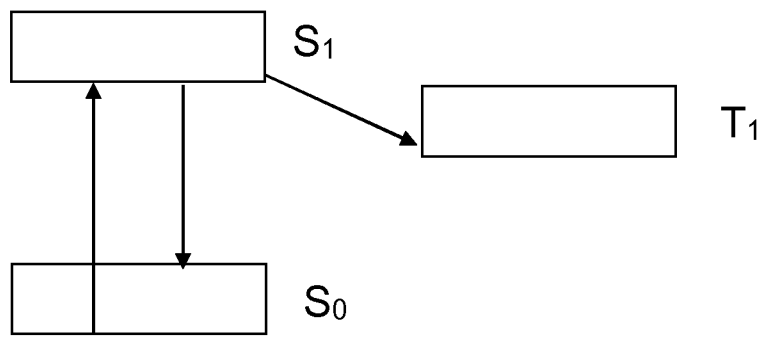


Fig. 1

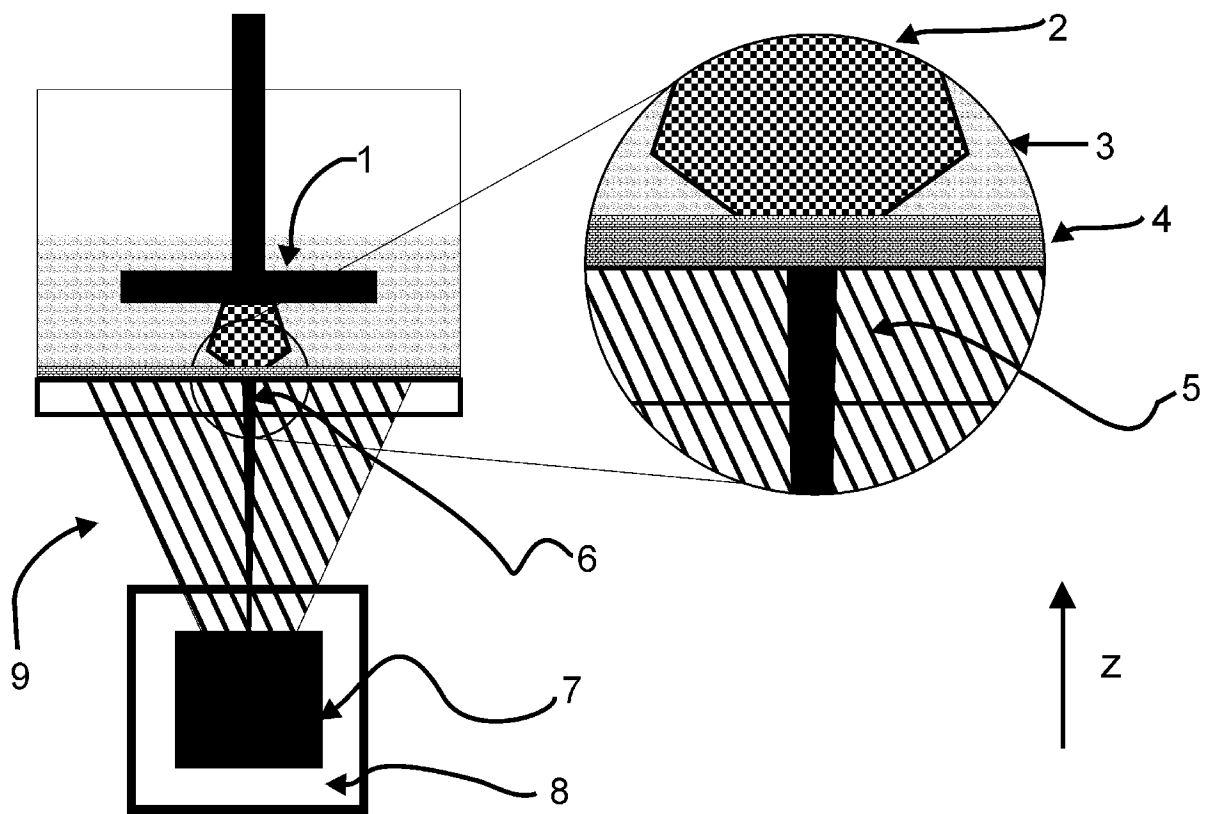


Fig. 2

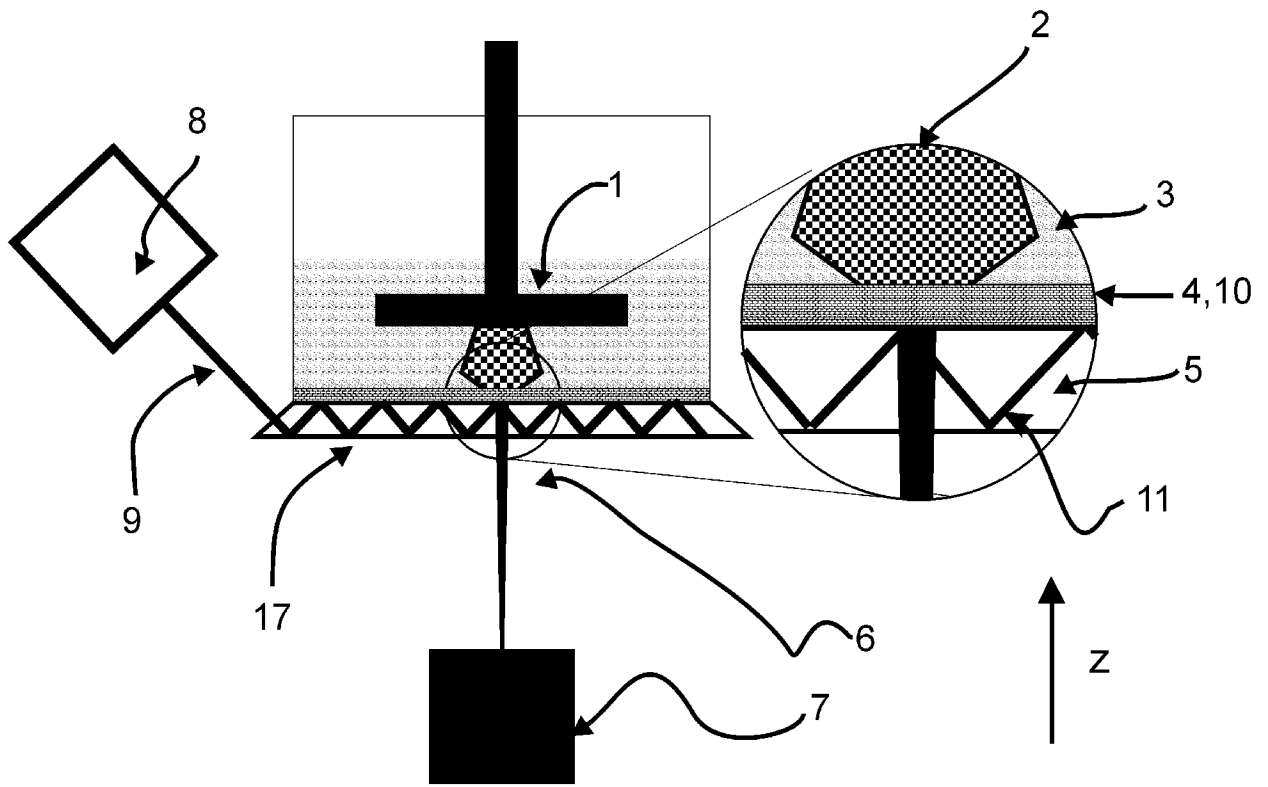


Fig. 3

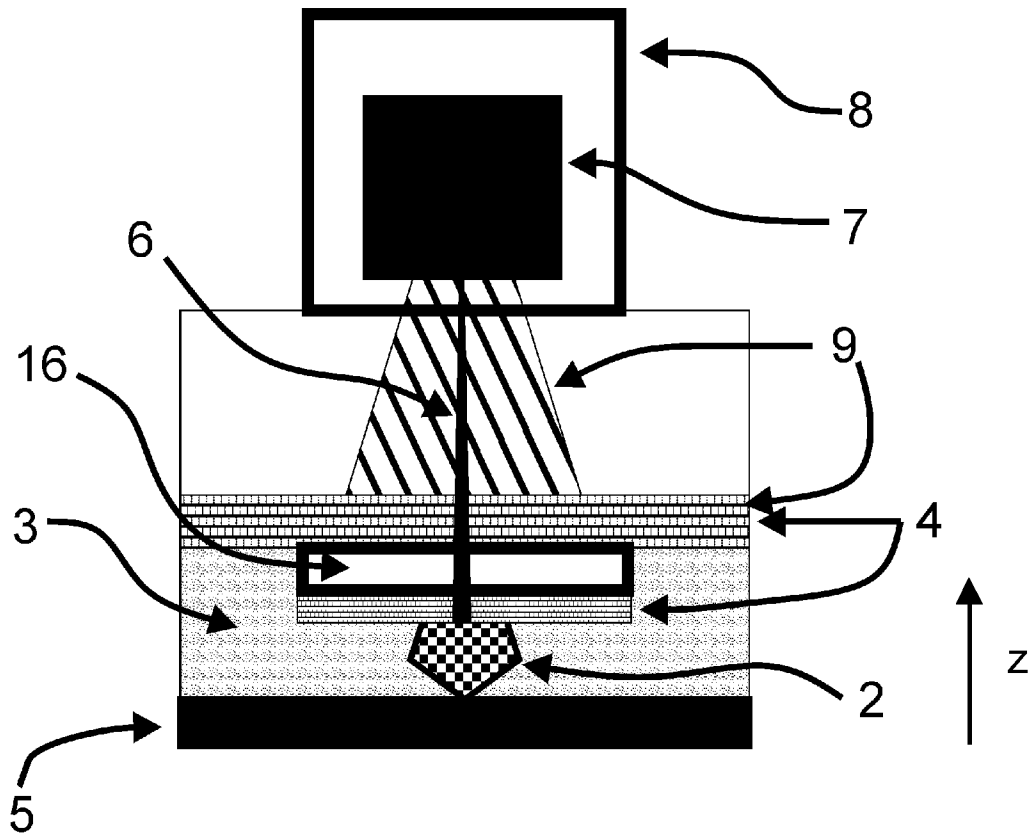


Fig. 4

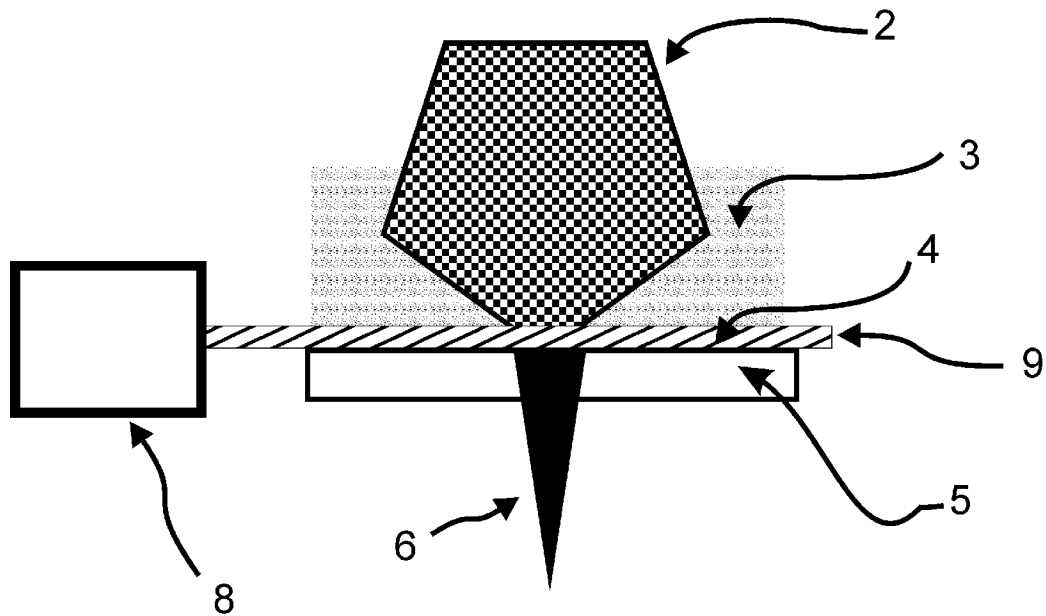


Fig. 5

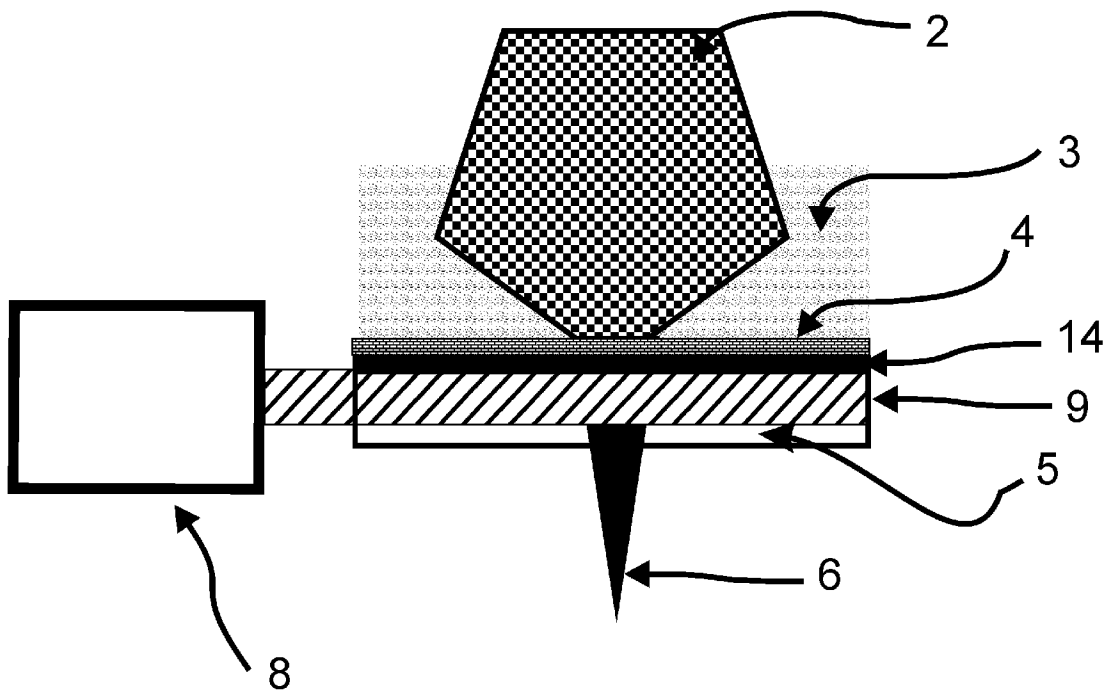


Fig.6

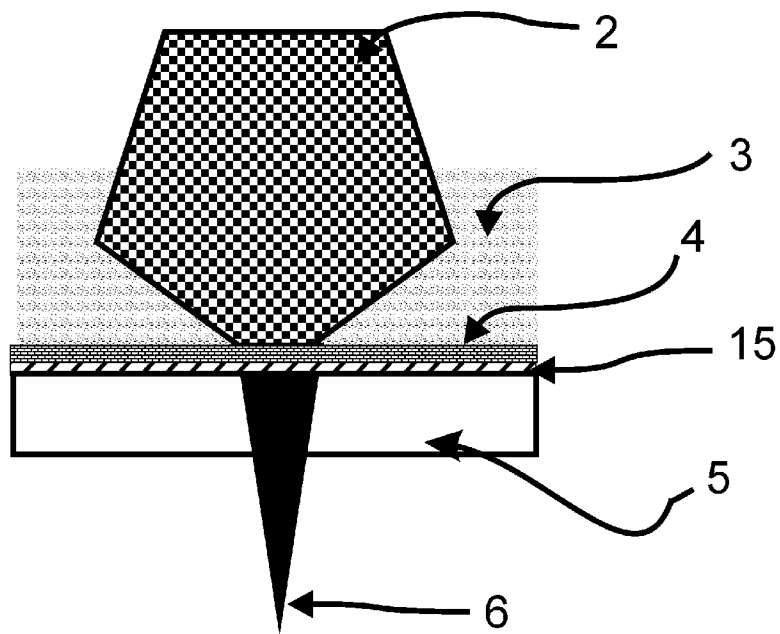


Fig. 7

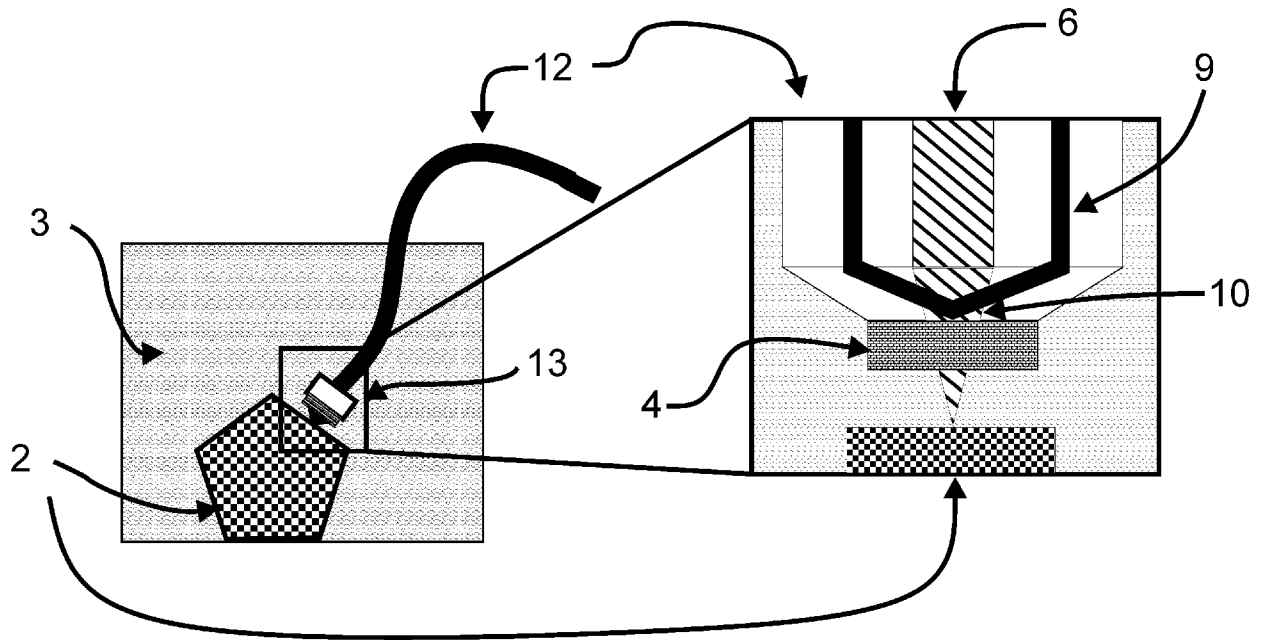


Fig. 8

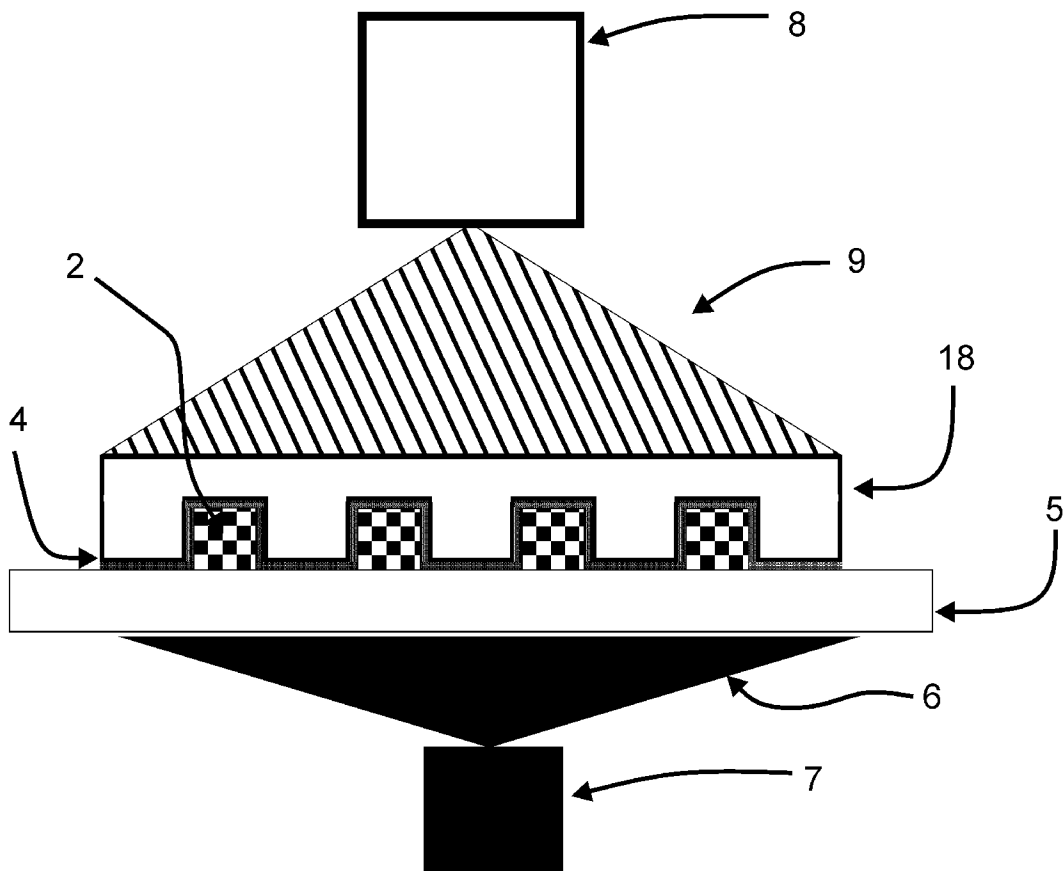


Fig. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/080751

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B29C67/00 B33Y10/00 B33Y30/00 B33Y70/00
 ADD.
 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 5 236 326 A (GROSSA MARIO [DE]) 17 August 1993 (1993-08-17) column 3, lines 40-51 column 4, lines 14-22 column 5, line 12 - column 6, line 50 -----	1-7,13, 14,16,17 8,11,12, 18,19

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 3 May 2017	Date of mailing of the international search report 17/05/2017
--------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------

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 Van Wallene, Allard
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/080751

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5236326	A	NONE	17-08-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/080751

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B29C67/00 B33Y10/00 B33Y30/00 B33Y70/00 ADD.		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	US 5 236 326 A (GROSSA MARIO [DE]) 17. August 1993 (1993-08-17) Spalte 3, Zeilen 40-51 Spalte 4, Zeilen 14-22 Spalte 5, Zeile 12 - Spalte 6, Zeile 50 -----	1-7,13, 14,16,17 8,11,12, 18,19
<input 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 3. Mai 2017		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 17/05/2017
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 Van Wallene, Allard

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/080751

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5236326	A	17-08-1993	KEINE
