

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50535/2018 (51) Int. Cl.: **C08F 220/18** (2006.01)
 (22) Anmeldetag: 28.06.2018 **C08F 220/34** (2006.01)
 (43) Veröffentlicht am: 15.01.2020 **B33Y 70/00** (2015.01)

(56) Entgegenhaltungen:
 WO 2017048710 A1
 US 2017120515 A1
 WO 2007002965 A1

(71) Patentanmelder:
 Polymer Competence Center Leoben GmbH
 8700 Leoben (AT)

(74) Vertreter:
 WIRNSBERGER & LERCHBAUM
 Patentanwälte OG
 8700 Leoben (AT)

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Objektes aus einem Polymer mittels 3-D-Druckes**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Objektes aus einem Polymer mittels 3-D-Druckes, wobei das Objekt aus einem flüssigen Harz mit einer Formulierung umfassend zumindest ein polymerisierbares Monomer und optional einen Photoinitiator durch Auftragen und Aushärten des Harzes erstellt wird, wobei eine Polymerisation des Monomers mit elektromagnetischer Strahlung bei einer ersten Wellenlänge durchgeführt wird und wobei die Formulierung mehrere Monomere umfasst und zumindest ein Monomer enthält, das im Polymer eine mit elektromagnetischer Strahlung einer zweiten Wellenlänge spaltbare und/oder eine nach Spaltung aktivierbare kovalente Bindung bereitstellt, sodass das erstellte Objekt durch Bestrahlung modifizierbar ist.

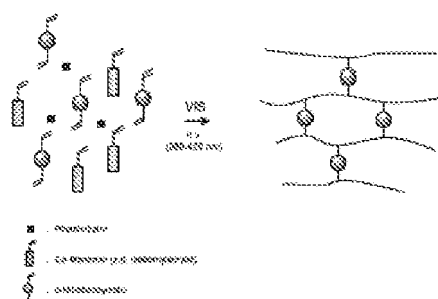


Fig. 5

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Objektes aus einem Polymer mittels 3-D-Druckes, wobei das Objekt aus einem flüssigen Harz mit einer Formulierung
5 umfassend zumindest ein polymerisierbares Monomer und optional einen Photoinitiator durch Auftragen und Aushärten des Harzes erstellt wird, wobei eine Polymerisation des Monomers mit elektromagnetischer Strahlung bei einer ersten Wellenlänge durchgeführt wird und wobei die Formulierung mehrere Monomere umfasst und zumindest ein
10 Monomer enthält, das im Polymer eine mit elektromagnetischer Strahlung einer zweiten Wellenlänge spaltbare und/oder eine nach Spaltung aktivierbare kovalente Bindung bereitstellt, sodass das erstellte Objekt durch Bestrahlung modifizierbar ist.

Fig. 5

Verfahren zur Herstellung eines Objektes aus einem Polymer mittels 3-D-Druckes

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Objektes aus einem Polymer mittels 3-D-Druckes, wobei das Objekt aus einem flüssigen Harz mit einer Formulierung
5 umfassend zumindest ein polymerisierbares Monomer und optional einen Photoinitiator durch Auftragen und Aushärten des Harzes erstellt wird, wobei eine Polymerisation des Monomers mit elektromagnetischer Strahlung bei einer ersten Wellenlänge durchgeführt wird.

10 3-D-Druck beginnt sich in jüngerer Zeit zunehmend als praxisrelevante Alternative für herkömmliche endabmessungsnahe Herstellungsprozesse zu etablieren. Die Bandbreite entsprechend hergestellter Produkte und hierfür geeigneter Prozesse reicht von einer industriellen Fertigung größerer Maschinenteile bis hin zur Fertigung von einzelnen Kleinteilen im und für den Haushaltsbereich. In Bezug auf die Materialchemie ist ebenfalls
15 ein großes Spektrum gegeben, da sowohl Metalle bzw. Legierungen als auch Kunststoffe mittels 3-D-Druckes verarbeitet werden können.

Bei der Herstellung eines Objektes mittels 3-D-Druckes können relativ komplexe geometrische Formen realisiert werden. Beispielsweise ist es möglich, ausgehend von
20 einer Grundplatte Formen mit Hinterschneidungen herzustellen, wobei sich der erstellte Gegenstand von der Grundplatte aus nach oben verbreitert. Hierfür werden geeignete Stützarme vorgesehen, die beim 3-D-Druck mit aufgebaut und nach dem Fertigungsprozess abgeschliffen werden.

25 Ist ein Objekt mittels 3-D-Druckes fertig aufgebaut, kann dessen Oberfläche bearbeitet werden, beispielsweise durch Polieren oder andere spanabhebende Verfahren. Es wäre allerdings auch wünschenswert, wenn das bereits aufgebaute Objekt auch im Inneren noch zur Erzielung bestimmter Eigenschaften bearbeitet oder verändert werden könnte. Es könnten dann die Eigenschaften im Inneren des Objektes noch fein justiert und
30 gegebenenfalls strukturelle Anpassungen vorgenommen werden, was ein gezieltes „tuning“ mit weiteren Freiheitsgraden für die Objektgestaltung erlauben würde.

Hier setzt die Erfindung an. Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, welches ein Objekt bereitstellt, das nach der Erstellung insbesondere im Objektinneren noch modifizierbar ist.

- 5 Diese Aufgabe wird gelöst, wenn bei einem Verfahren der eingangs genannten Art die Formulierung mehrere Monomere umfasst und zumindest ein Monomer enthält, das im Polymer eine mit elektromagnetischer Strahlung einer zweiten Wellenlänge spaltbare und/oder eine nach Spaltung aktivierbare kovalente Bindung bereitstellt, sodass das erstellte Objekt durch Bestrahlung modifizierbar ist.

10

- Ein mit der Erfindung erzielter Vorteil ist insbesondere darin zu sehen, dass ein Verfahren bereitgestellt wird, dessen Ergebnis ein an sich fertiges Objekt aus einem Polymer ist, welches allerdings insbesondere im Objektinneren durch Bestrahlung noch verändert werden kann. Dadurch ist es möglich, im Inneren des Objektes lokal bzw. bereichsweise
 15 unterschiedliche Eigenschaften vorzusehen, sodass beispielsweise durch Bestrahlung optische Kanäle in das Objekt einschreibbar sind. Da sich die Funktionalität des zumindest einen weiteren Monomers im vernetzten Zustand nicht nur auf das Innere des Objektes bezieht, ist es aber selbstverständlich auch möglich, dass zusätzlich oder nur ausschließlich auch die Oberfläche des Objektes durch Bestrahlung modifiziert wird,
 20 beispielsweise um eine Haptik des Objektes anzupassen. Denkbar ist es auch, dass gegebenenfalls eine vollständige Materialauflösung im bestrahlten Bereich erzielt wird, wenn die modifizierten Bereiche durch ein Lösungsmittel abbaubar sind, wohingegen die nicht bestrahlten Bereiche lösungsmittelresistent sind und bestehen bleiben.

- 25 Eine geeignete Funktionalität kann beispielsweise bereitgestellt werden, wenn das zumindest eine Monomer eine ortho-Nitrobenzylestergruppe aufweist. Dadurch wird bei der Polymerisation, die mit elektromagnetischer Strahlung bei einer ersten Wellenlänge durchgeführt wird, eine funktionelle Einheit bereitgestellt, welche im Polymer eine durch Bestrahlung einer zweiten Wellenlänge spaltbare kovalente Bindung aufweist. Dadurch ist
 30 es möglich, durch Bestrahlung, beispielsweise mittels eines Lasers, im fertigen Objekt selektiv Strukturen einzuschreiben, zum Beispiel um bestimmte optische Effekte zu generieren oder einen oder mehrere Lichtwellenleiter vorzusehen.

Wenn das zumindest eine Monomer eine ortho-Nitrobenzylestergruppe aufweist, ist es bevorzugt, dass dieses zumindest ein Monomer zumindest zwei Acrylatgruppen aufweist, die bei der Polymerisation als reaktive Gruppen dienen.

- 5 Möglich ist es auch, dass anstelle einer Spaltung von kovalenten Bindungen im fertigen Polymer primär vielmehr eine Wiederherstellung entsprechender kovalenter Bindungen erwünscht ist, beispielsweise weil während des 3-D-Druckes aufgrund von mechanischen und/oder thermischen Belastungen Risse im erstellten Objekt vorhanden sind, was in der Regel nicht gewünscht ist. Wenn das zumindest ein Monomer ein Anthracen-Derivat ist,
- 10 das eine Methyacrylatgruppe aufweist, kann durch Bestrahlung bei einer zweiten Wellenlänge, die sich von der ersten Wellenlänge bei der Polymerisation unterscheidet, eine Retro-Dimerisierung zweier benachbarter Anthracen-Derivate erreicht werden, sodass eine ursprünglich vorhandene, aufgrund einer während des Druckes gegebenen thermomechanischen Belastung aber gespaltene kovalente Bindung wiederhergestellt
- 15 werden kann. Dies erlaubt es, Risse oder andere Schwachstellen im fertigen Objekt durch gegebenenfalls großflächige Bestrahlung auszuheilen. Möglich ist es dabei auch, einen entsprechenden Heilprozess durch Retro-Dimerisierung bereichsweise strukturiert vorzunehmen. Dadurch können ähnlich wie bei der Spaltung kovalenter Bindungen Strukturen in das Objekt eingeschrieben werden, da lediglich lokal bzw. bereichsweise
- 20 eine Retro-Dimerisierung initiiert wird. Insbesondere für spezielle Anwendungszwecke, beispielsweise zum Einschreiben eines Lichtwellenleiters, kann dies ausreichend sein, wenn dadurch ausreichende Unterschiede im Brechungsindex der bestrahlten Bereiche im Vergleich zu den nicht bestrahlten Bereichen erreicht werden.
- 25 Es kann vorgesehen sein, dass zumindest ein weiteres Monomer mit einer Acrylat-Gruppe als Comonomer zur Herstellung eines flüssigen Harzes verwendet wird. Es hat sich gezeigt, dass mit entsprechenden Monomeren eine einfache Herstellung im 3-D-Druck möglich ist und eine allfällige nachträgliche Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung einer zweiten Wellenlänge keine unerwünschten Schädigungen des Materials
- 30 hervorruft. Möglich ist es alternativ oder zusätzlich auch, dass zumindest ein weiteres Monomer mit einer Thiol-Gruppe als Comonomer zur Herstellung des flüssigen Harzes verwendet wird. Über sogenannte Thiol-Klick-Chemie lassen sich ebenfalls im 3-D-Druck Polymere herstellen, in denen nachträglich im Inneren des Objektes durch Bestrahlung

kovalente Bindungen bildbar oder spaltbar sind, ohne dass die umgebene Polymermatrix nachträglich geschädigt wird.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren kann so geführt werden, dass die elektromagnetische Strahlung einer ersten Wellenlänge im Bereich der Wellenlänge sichtbaren Lichtes gewählt wird. Die elektromagnetische Strahlung einer zweiten Wellenlänge ist bevorzugt kurzwelliger. Dies ist auch deswegen zweckmäßig, weil anderenfalls bereits bei der Polymerisation durch die elektromagnetische Strahlung der ersten Wellenlänge ausreichend Energie für die beabsichtigte Bildung oder Spaltung einer kovalenten Bindung zur Verfügung stehen würde. Bevorzugt wird elektromagnetische Strahlung im UV-Bereich für die zweite Wellenlänge gewählt. Besonders bevorzugt wird eine zweite Wellenlänge im Bereich von kleiner als 400 nm. Möglich ist es aber auch, dass die zweite Wellenlänge größer als die erste Wellenlänge ist, wenn sich die Spaltung oder Bildung einer kovalenten Bindung bei einer größeren Wellenlänge als die erste Wellenlänge photonisch anregen lässt. Dies gilt beispielsweise für o-Nitrobenzylester, die sich auch bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge im infraroten Bereich spalten lassen.

Entsprechend den vorstehenden Ausführungen umfasst die Erfindung in einem weiteren Aspekt ein Objekt, das nach einem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar bzw. erhältlich ist.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert. In den Zeichnungen, auf welche dabei Bezug genommen wird, zeigen:

- Fig. 1 Tetrahydrofurfurylacrylat;
- Fig. 2 Isobornylacrylat;
- Fig. 3 einen Reaktionsmechanismus;
- Fig. 4 einen Reaktionsmechanismus zu einer Polymerisationsreaktion;
- Fig. 5 ein Schema zum Reaktionsmechanismus gemäß Fig. 4;
- Fig. 6 eine schematische Darstellung zur photonisch induzierten Strukturierung.

Beispiel 1

a) Ausgangsmaterialien

Tetrahydrofurfurylacrylat (ATHF)

Das Monomer ATHF (CAS-Nr.: 2399-48-6) wurde kommerziell bezogen und ohne weitere Reinigung in den experimentellen Arbeiten verwendet. Fig. 1 zeigt die Strukturformel dieses Monomers.

Isobornylacrylat (AI)

Das Monomer AI (CAS-Nr.: 5888-33-5 607-133-00-9) wurde kommerziell bezogen und ohne weitere Reinigung in den experimentellen Arbeiten verwendet. Fig. 2 zeigt die Strukturformel dieses Monomers.

(2-nitro-1,4-phenylen)bis(methylen)diprop-2-enoat (ANBE)

Das Monomer ANBE wurde wie folgt hergestellt. Zu einer Lösung von 5 g (27,3 mmol) 2-Nitro-*p*-ylenglycol in THF wurden 6 g (66,3 mmol) Acryloylchlorid unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. 7 g (69,2 mmol) Triethylamin wurden in 50 mL THF separat vorgelöst und anschließend langsam in die Reaktionslösung eingetropft. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre gerührt und mittels Dünnschichtchromatographie überwacht. Das Lösemittel wurde danach unter Vakuum abgezogen. Eine anschließende Säulenchromatographie mit einer graduellen Änderung im Gemisch von Cyclohexan und Ethylacetat als Elutionsmittel (10:1 bis 1:1) diente zur Auftrennung des Produktgemisches und Reinigung des Produktes. Der Reaktionsansatz lieferte eine Ausbeute von 65 % einer gelblichen, viskosen Flüssigkeit. Das Reaktionsschema ist in Fig. 3 dargestellt.

b) Herstellung von Objekten mittels 3-D-Druck

Mischungen mit Tetrahydrofurfurylacrylat (ATHF)

Die Tabelle 1 zeigt die berechneten Mengen zur Herstellung der Mischungsformulierungen mit ATHF, ANBE und Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (BAPO). Auf Basis der Berechnungen wurden die jeweiligen Einwaagen vorgenommen.

Tabelle 1 – Einwaagen zum Acrylatnetzwerk mit ATHF und ANBE

Mischung	ATHF [mg]	ANBE [mg]	BAPO [mg]
ATHF_ANBE1_1	100,00	93,24	1,93
ATHF_ANBE1_2	50,00	46,62	1,93
ATHF_ANBE1_4	25,00	23,31	1,93
ATHF_ANBE2_1	25,000	93,24	1,18
ATHF_ANBE2_2	12,50	46,62	1,18
ATHF_ANBE2_4	6,25	23,31	1,18

Mischung mit Isobornylacrylat (AI)

- 5 Die Tabelle 2 zeigt die berechneten Mengen zur Herstellung der Mischungsformulierungen. Auf Basis der Berechnungen wurden die jeweiligen Einwaagen vorgenommen.

Tabelle 2 – Einwaagen zum Acrylatnetzwerk mit AI und ANBE

Mischung	AI [mg]	ANBE [mg]	BAPO [mg]
AI_ANBE1_1	33,33	93,22	1,27
AI_ANBE1_2	16,67	46,61	1,27
AI_ANBE1_4	8,33	23,30	1,27
AI_ANBE2_1	100,00	69,91	1,70
AI_ANBE2_2	50,00	34,96	1,70
AI_ANBE2_4	25,00	17,48	1,70

10

Herstellung von funktionellen Acrylatnetzwerken

- 15 Für die Herstellung der Polymerlösung wurde die angegebene Menge BAPO vorgelegt und danach die angegebene Menge ANBE (siehe Tabellen 1 und 2) mit einem Spatel zugegeben. Anschließend wurde mit einer Pipette und Saugstopfen die gewünschte Menge Acrylat (ATHF oder AI, siehe Tabellen 1 und 2) tröpfchenweise dazugegeben. Zwei bis drei Tropfen Dichlormethan CH_2Cl_2 dienten dazu, um alle Komponenten in Lösung zu bringen.

20

Danach wurde der Probenbehälter mit einem Stöpsel verschlossen und in ein etwas größeres Vial gestellt. Das größere Vial wurde mit so viel deionisiertem Wasser gefüllt, dass die Polymerlösung von außen völlig mit Wasser umgeben war. Um eine Homogenisierung der Polymerlösung zu erreichen, wurden die beiden Gläser für ca. zwei bis fünf Minuten in ein Ultraschallbad gestellt. Nach der Homogenisierung der Polymerlösung wurde das Lösungsmittel unter konstantem Stickstoffstrom wieder zum Verdampfen gebracht. Durch den Verdampfungsvorgang wurde das Glas merkbar kalt und die Polymerlösung immer viskoser. Nach vollständigem Entfernen des Lösemittels wurde das Probenfläschchen mit der reaktiven Harzformulierung lichtdicht verschlossen.

3-D-Druck und räumlich gezielte Strukturierung

Anschließend wurde die reaktive Harzformulierung verwendet, um einen Quader im stereolithografischen Verfahren (SLA-Verfahren) zu erstellen, wobei mit einem computergesteuerten Laserstrahl mit einer Wellenlänge von rund 405 nm eine punktweise Aushärtung der aufgetragenen reaktiven Harzmischung erfolgte.

Nach Erstellung des Quaders wurde der Quader einem kurzwelligen UV-Laserstrahl (Wellenlänge von etwa 350 nm) ausgesetzt, der linienförmig über den Quader geführt wurde, wobei der Fokus des Laserstrahls im Inneren des Quaders geführt wurde.

Nach der UV-Belichtung konnte festgestellt werden, dass sich die optischen Eigenschaften des Materials im Bereich der Führung des Fokus des UV-Laserstrahls von jenen des umgebenden Materials unterschieden.

Somit kann durch eine nachträgliche Bestrahlung zumindest eine Eigenschaft eines erstellten Objektes nachträglich geändert werden. Neben der Strukturierung im Inneren des Objektes ist es aber selbstverständlich auch möglich, zusätzlich oder alternativ die Oberfläche des im 3-D-Druck erstellten Objektes zu strukturieren, insbesondere um dem erstellten Objekt eine vorbestimmte, gewünschte Haptik zu verleihen.

Mechanismus der Strukturierung

Der Mechanismus der nachträglichen Modifizierung eines im 3-D-Druck erstellten Objektes ist in Fig. 4 bis 6 für ein Polymer mit ATHF dargestellt. Fig. 4 zeigt den Prozess der durch den Photoinitiator BAPO initiierten Polymerisation im Detail. Der Radikalstarter

BAPO reagiert zunächst mit ANBE unter Bildung eines Radikals, an welches sich AHTF unter Polymerisation anlagern kann. In Fig. 5 ist dieser Mechanismus schematisch dargestellt, wobei besonders gut ersichtlich ist, dass die o-Nitrobzylestergruppen des ANBE für eine Vernetzung sorgen. Die über das ANBE bzw. die o-Nitrobzylestergruppen bewirkte Vernetzung ist photosensitiv und kann mit Licht einer Wellenlänge von weniger als 400 nm wieder gespalten werden, was in Fig. 6 schematisch dargestellt ist. Als Nebenreaktion können sich gegebenenfalls Azogruppen bilden. Unabhängig davon lässt sich mit der erwähnten kurzwelligen Strahlung nachträglich eine gezielte Strukturierung im Inneren des mit 3-Druck erstellten Objektes erreichen. Da die Strukturierung über die Funktionalität von ANBE erreicht wird, ergibt sich ein analoger Mechanismus bei AI als weiteres Monomer.

Beispiel 2

Alternativ zu den Monomeren in Beispiel 1 können auch andere Monomere gewählt werden, insbesondere mehrfachfunktionelle Thiole. In Tabelle 3 sind typische Reaktionsansätze dargestellt, wobei PETMP für Pentaerythrioltetra(3-mercaptopropionat), TMPMP für Trimethyloltri(3-mercaptopropionat) und HDT für 1,6-Hexandithiol steht. Diese Thiole sind allesamt kommerziell erhältlich.

Tabelle 3 – Einwaagen zur Herstellung von Thiol-En-Formulierungen

Mischung	Thiol:En Molverhältnis	Thiol-Typ*	Thiol [mg]		ANBE [mg]	Photoinitiator BAPO [%]**
		PETMP				
P1	1:1		38,26		50	0,5
P2	1:1		38,26		50	1
P3	1:1		38,26		50	2
P4	1:1		38,26		50	4
P5	3:2		57,39		50	2
P6	2:3		25,51		50	2
		TMPMP				
T1	1:1		41,45		50	0,5
T2	1:1		41,45		50	1
T3	1:1		41,45		50	2
T4	1:1		41,45		50	4
		50% TMPMP + 50% HDT	TMP P	HDT		
TH1	1:1		41,61	23,54	100	1
TH2	1:1		41,61	23,54	100	4
TH3	2:3		27,74	15,69	100	2
		75% TMPMP + 25% HDT	TMP MP	HDT		
TTH1	1:1		31,21	5,89	50	4

* Prozentangaben bezogen auf die Menge (Mol) an Thiol-Gruppen in der Formulierung

** Prozentangaben bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung

5

Die einzelnen Komponenten wurden eingewogen und das jeweilige Gemisch mit einigen ml Dichlormethan (DCM) versetzt. Mit einem Rührfischchen wurde es dann 10 Minuten lang zur besseren Homogenisierung durchgerührt. Anschließend wurde das DCM unter Stickstoffzufuhr wieder abgedampft.

10

Anschließend wurden die Mischungen zur Erstellung von 3-D-Objekten analog zu Beispiel 1 verwendet. Nach dem Druck erfolgte wiederum eine selektive Bestrahlung, wobei wiederum gezeigt werden konnte, dass sich die Eigenschaften der erstellten Objekte im Inneren durch die Bestrahlung verändern ließen.

15

Beispiel 3

Es wurden Mischungen gemäß Tabelle 4 hergestellt. TMPMP, bezogen von Bruno Bock Thiochemicals, steht hierbei wiederum für Trimethyloltri(3-mercaptopropionat) und AAnth, bezogen von Sigma-Aldrich, für 9-Anthracenmethylacrylat.

5

Tabelle 4 – Einwaagen zu einer Polymerisation mittels Thiol-En-Klickmechanismus

Mischung	TMPMP [g]	AAnth [g]	ATHF [g]	2 Gew.% BAPO [g]	4 Gew.% BAPO [g]
TMPMP-AAnth-1	1,00	1,97	0,00	0,06	0,12
TMPMP-AAnth-2	1,00	0,99	0,59	0,05	0,10
TMPMP-AAnth-3	1,00	0,66	0,78	0,05	0,10
TMPMP-AAnth-4	1,00	0,33	0,98	0,05	0,09

Für den Druckvorgang erfolgte zunächst eine Dimerisierung AAnth mit Licht einer Wellenlänge von etwa 350 nm. Danach wurden die Mischungen gemäß Tabelle 3 wurden analog wie in Beispiel 1 zu einem dreidimensionalen Objekt gedruckt und dabei durch Bestrahlung mit einer ersten Wellenlänge im Bereich von etwa 415 nm vernetzt.

10

Anschließend wurde das so erstellte Objekt zunächst bereichsweise einem erhöhten mechanischen Druck ausgesetzt, um einzelne dimerisierte AAnth-Gruppen wieder zu spalten und danach zu testen, ob diese Gruppen durch Bestrahlung mit Licht einer zweiten Wellenlänge von etwa 350 nm wieder dimerisiert werden können. Durch bereichsweise Messung des Brechungsindex ließ sich zeigen, dass der erhöhte mechanische Druck zu einer Veränderung des Brechungsindex führte, was auf die Spaltung dimerisierter AAnth-Gruppen schließen ließ. Die so veränderten Bereiche wurden danach mit Licht einer zweiten Wellenlänge von etwa 350 nm bestrahlt.

15

20

Anschließend wurde wiederum der Brechungsindex gemessen, wobei festgestellt werden konnte, dass die druckbeaufschlagten und danach bestrahlten Bereiche etwa den ursprünglichen Brechungsindex aufwiesen.

- Die reversible retro-Dimerisierung erlaubt es, allfällige Risse, die nach dem Herstellungsverfahren vorliegen, durch Bestrahlung auszuheilen und damit die Qualität des erstellten Objektes zu erhöhen. Es ist aber auch möglich, das erstellte Objekt insgesamt einem mechanischen Spannungszustand zu unterwerfen, um über bzw. durch
- 5 das gesamte Objekt Bindungen aufzubrechen und anschließend nur in vorbestimmten Bereichen eine Bestrahlung vorzunehmen, sodass sich ein photonisch strukturiertes Objekt ergibt. Dadurch ist es beispielsweise möglich, analog zu Beispiel 1 Lichtwellenleiter in ein Objekt einzuschreiben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Objektes aus einem Polymer mittels 3-D-Druckes, wobei das Objekt aus einem flüssigen Harz mit einer Formulierung umfassend zumindest
5 ein polymerisierbares Monomer und optional einen Photoinitiator durch Auftragen und Aushärten des Harzes erstellt wird, wobei eine Polymerisation des Monomers mit elektromagnetischer Strahlung bei einer ersten Wellenlänge durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung mehrere Monomere umfasst und zumindest ein
10 Wellenlänge spaltbare und/oder eine nach Spaltung aktivierbare kovalente Bindung bereitstellt, sodass das erstellte Objekt durch Bestrahlung modifizierbar ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest eine Monomer eine ortho-Nitrobenzylestergruppe aufweist.
15
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest eine Monomer zumindest zwei Acrylatgruppen aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest eine
20 Monomer ein Anthracen-Derivat ist, das eine Methylacrylatgruppe aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein weiteres Monomer mit einer Acrylat-Gruppe als Comonomer zur Herstellung des flüssigen Harzes verwendet wird.
25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein weiteres Monomer mit einer Thiol-Gruppe als Comonomer zur Herstellung des flüssigen Harzes verwendet wird.
- 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die elektromagnetische Strahlung einer ersten Wellenlänge im Bereich der Wellenlänge sichtbaren Lichtes gewählt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die elektromagnetische Strahlung einer zweiten Wellenlänge im UV-Bereich gewählt wird.
9. Objekt, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

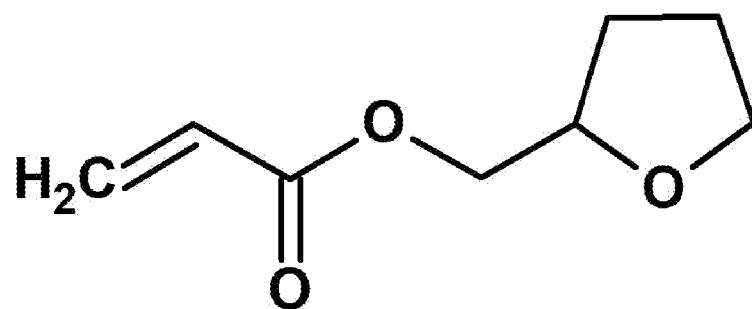


Fig. 1

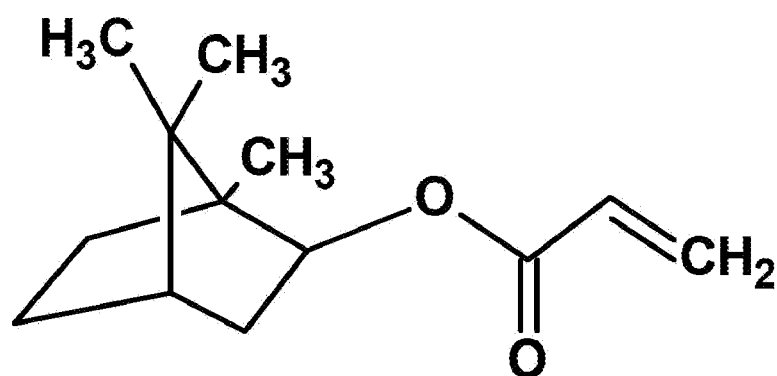
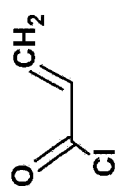
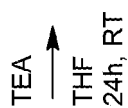
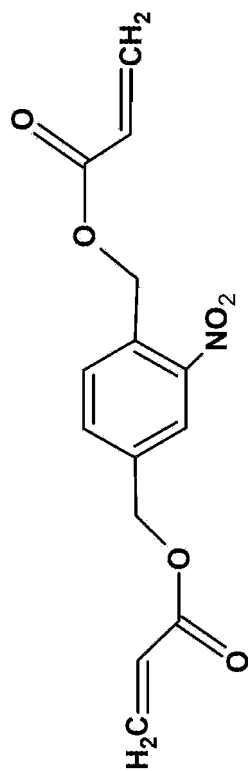


Fig. 2



+

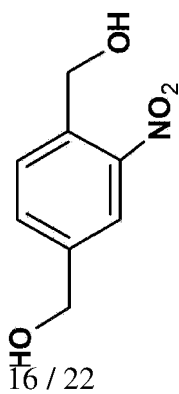


Fig. 3

3/5

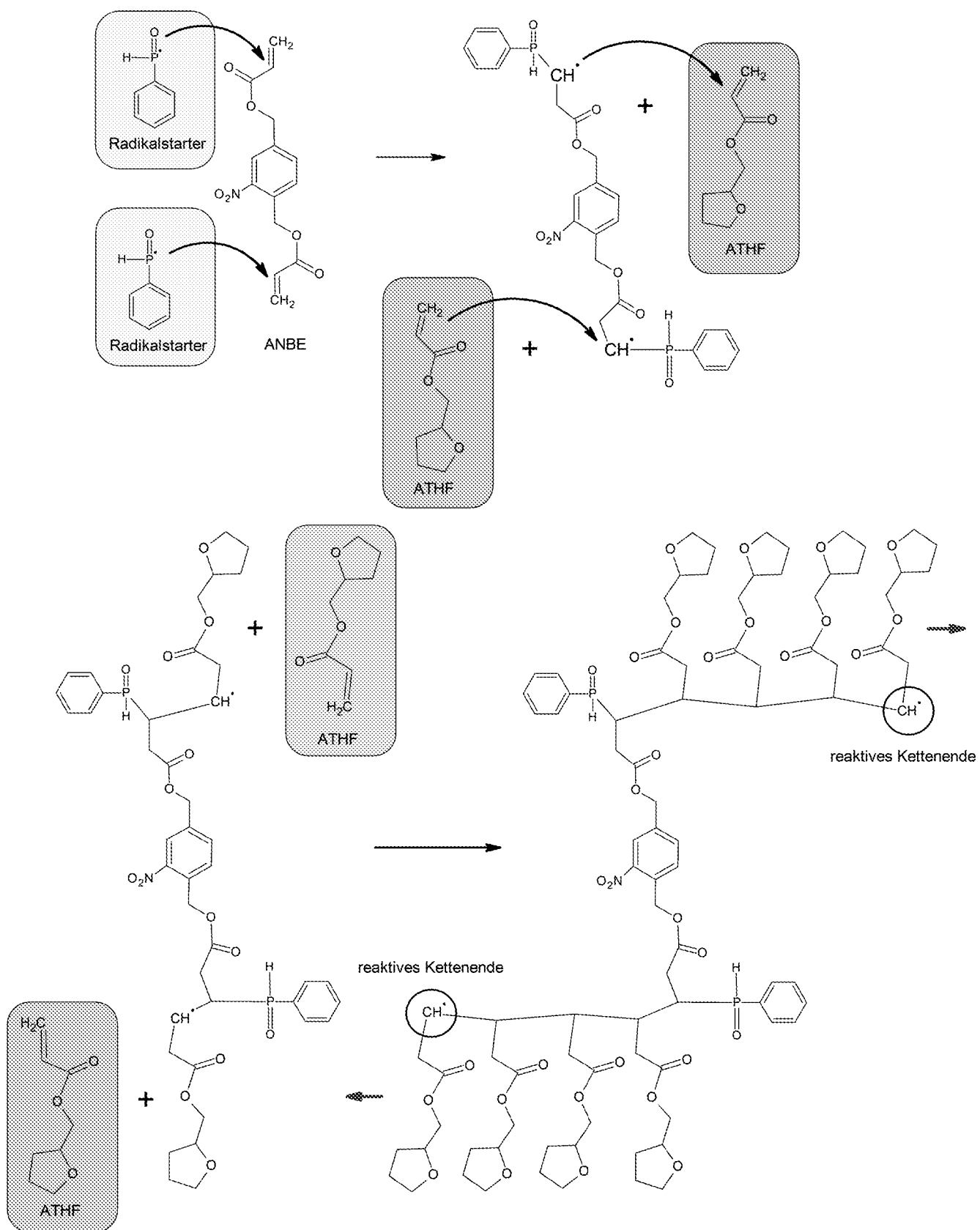


Fig. 4

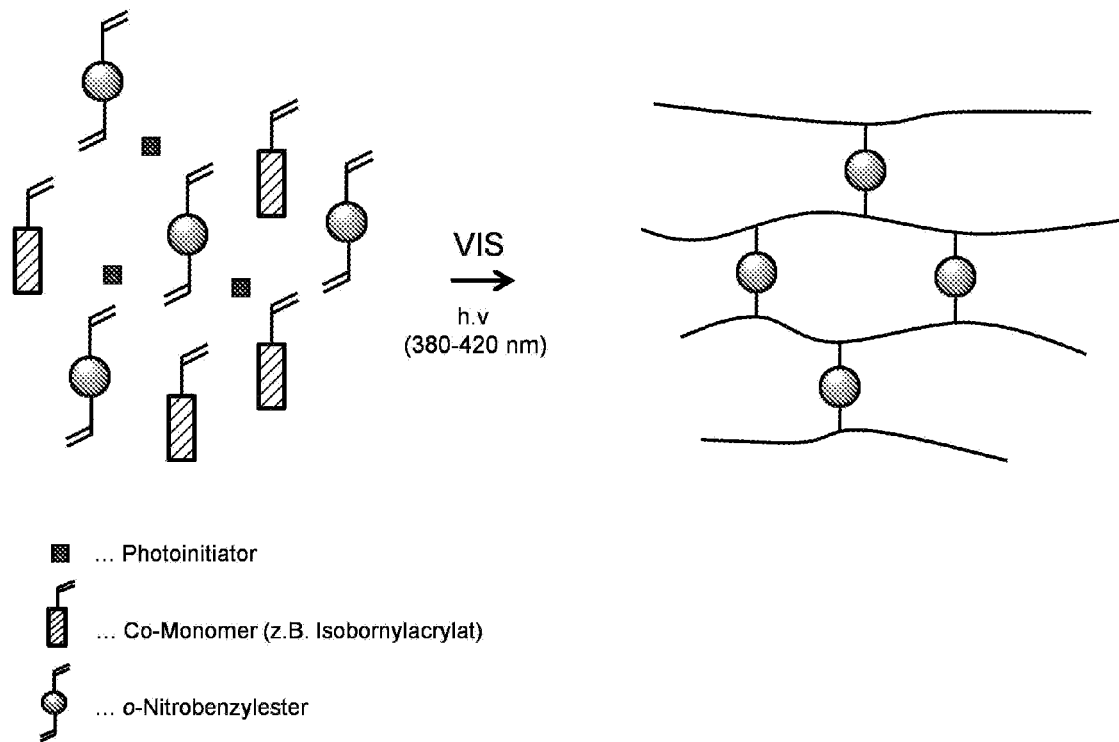


Fig. 5

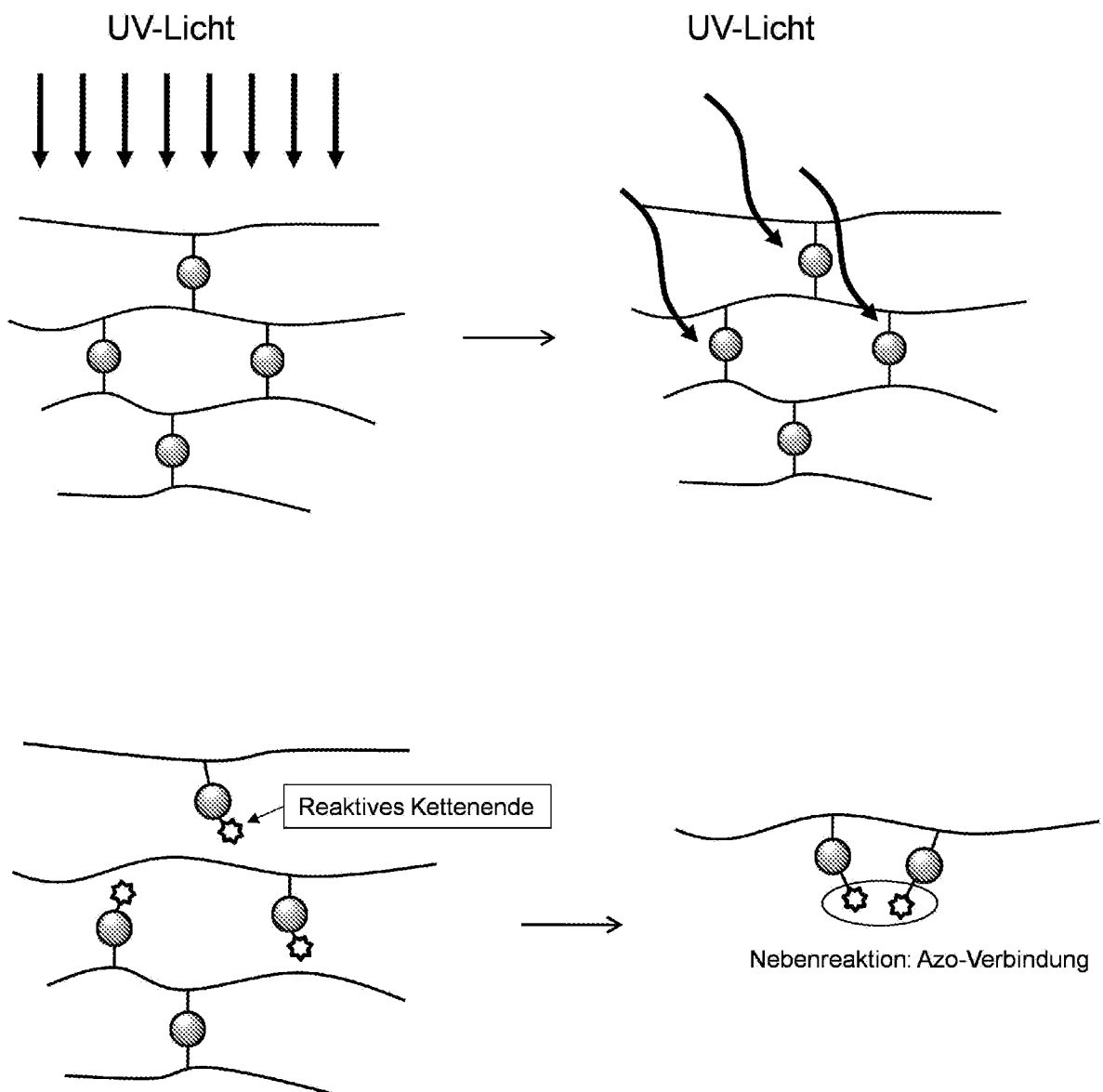


Fig. 6

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:

C08F 220/18 (2006.01); **C08F 220/34** (2006.01); **B33Y 70/00** (2015.01)

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC:

C08F 220/18 (2013.01); **C08F 220/34** (2013.01); **B33Y 70/00** (2015.01)

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):

C08F, B33Y

Konsultierte Online-Datenbank:

EPDOC, WPIAP, REGISTRY, CAPLUS

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **28.06.2018** eingereichten Ansprüchen **1-9** erstellt.

Kategorie*)	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	WO 2017048710 A1 (CARBON INC) 23. März 2017 (23.03.2017) Ansprüche 1-5, 7, 20, 27; Seite 9, Zeile 17 – Seite 10, Zeile 3; Seite 12, Zeilen 21-22; Beispiele 1,2; Fig. 1A -1G; Zusammenfassung	1, 2, 5-9
X	US 2017120515 A1 (ROLLAND JASON P et al.) 04. Mai 2017 (04.05.2017) Ansprüche; Absätze [0073], [0049]; Zusammenfassung	1, 2, 5-9
A	WO 2007002965 A1 (UNIV WIEN TECH) 11. Januar 2007 (11.01.2007) Ansprüche 1, 9-11, 16; Beschreibung Seite 6, Zeilen 12-24; Zusammenfassung	1-9

Datum der Beendigung der Recherche:

09.05.2019

Seite 1 von 1

Prüfer(in):

MÜLLER-HIEL Renate

*) Kategorien der angeführten Dokumente:

X Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.

Y Veröffentlichung **von Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindungen für einen Fachmann naheliegend** ist.

A Veröffentlichung, die den allgemeinen **Stand der Technik** definiert.

P Dokument, das von **Bedeutung** ist (Kategorien **X** oder **Y**), jedoch **nach dem Prioritätstag** der Anmeldung veröffentlicht wurde.

E Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie **X**), aus dem ein „**älteres Recht**“ hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).

& Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Objektes aus einem Polymer mittels 3-D-Druckes, wobei das Objekt aus einem flüssigen Harz mit einer Formulierung umfassend zumindest
5 ein polymerisierbares Monomer und optional einen Photoinitiator durch Auftragen und Aushärten des Harzes erstellt wird, wobei eine Polymerisation des Monomers mit elektromagnetischer Strahlung bei einer ersten Wellenlänge durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung mehrere Monomere umfasst und zumindest ein
10 Wellenlänge spaltbare und/oder eine nach Spaltung aktivierbare kovalente Bindung bereitstellt, sodass das erstellte Objekt durch Bestrahlung modifizierbar ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest eine Monomer eine ortho-Nitrobenzylestergruppe aufweist.
15
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest eine Monomer zumindest zwei Acrylatgruppen aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest eine
20 Monomer ein Anthracen-Derivat ist, das eine Acrylatgruppe aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein weiteres Monomer mit einer Acrylat-Gruppe als Comonomer zur Herstellung des flüssigen Harzes verwendet wird.
25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein weiteres Monomer mit einer Thiol-Gruppe als Comonomer zur Herstellung des flüssigen Harzes verwendet wird.
- 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die elektromagnetische Strahlung einer ersten Wellenlänge im Bereich der Wellenlänge sichtbaren Lichtes gewählt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die elektromagnetische Strahlung einer zweiten Wellenlänge im UV-Bereich gewählt wird.
9. Objekt, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.