

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 112/2021 (51) Int. Cl.: **C08L 61/06** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 14.06.2021 **B29C 64/106** (2017.01)
(43) Veröffentlicht am: 15.12.2022 **B29C 64/124** (2017.01)

(56) Entgegenhaltungen:
US 2002076651 A1
Fink, J; Chapter 18 - Water shutoff, in Petroleum
Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and
Fluids, 2. Auflage, 2012, 585-624,
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-383844-5.00018-0>
WO 2017112653 A1

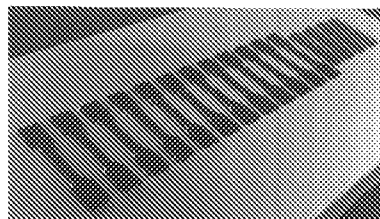
(71) Patentanmelder:
Technische Universität Wien
1040 Wien (AT)

(72) Erfinder:
Liska Robert Dipl.-Ing. Dr.techn.
2123 Schleimbach (AT)
Wolff Raffael Johannes Bodo Andre MSc
3434 Tübing (AT)
Knaack Patrick Dipl.Ing. Dr.
1120 Wien (AT)
Ehmann Katharina Dr.
1090 Wien (AT)
Stampfl Jürgen Dipl.-Ing. Dr.mont.
1050 Wien (AT)

(74) Vertreter:
Häupl & Ellmeyer KG, Patentanwaltskanzlei
1070 Wien (AT)

(54) **Generative Fertigungsverfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen**

- (57) Die Erfindung betrifft die Verwendung einer ein Phenol-Formaldehyd-Harz, einen Härter und einen Photoinitiator umfassenden photopolymerisierbaren Zusammensetzung in einem generativen Fertigungsverfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen mittels schichtweiser Belichtung zur Härtung der Zusammensetzung, mit dem Kennzeichen, dass
- a) die Zusammensetzung vor und während der Härtung auf eine Reaktionstemperatur von zumindest 70 °C erhitzt wird;
- b) die Zusammensetzung
- b1) als Phenol-Formaldehyd-Harz ein Novolak,
- b2) als Härter ein bei der Reaktionstemperatur stabiles Formaldehyd-Derivat und
- b3) als Photoinitiator einen Photosäurebildner umfasst; und
- c) die Härtung der Zusammensetzung bei Normaldruck durchgeführt wird; mit der Maßgabe, dass der Härter kein Aminhaltiges Formaldehyd-Derivat ist.



Figur 1

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer ein Phenol-Formaldehyd-Harz, einen Härter und einen Photoinitiator umfassenden photopolymerisierbaren Zusammensetzung in einem generativen Fertigungsverfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen mittels schichtweiser Belichtung zur Härtung der Zusammensetzung, mit dem Kennzeichen, dass

a) die Zusammensetzung vor und während der Härtung auf eine Reaktionstemperatur von zumindest 70 °C erhitzt wird;

b) die Zusammensetzung

b1) als Phenol-Formaldehyd-Harz ein Novolak,

b2) als Härter ein bei der Reaktionstemperatur stabiles Formaldehyd-Derivat und

b3) als Photoinitiator einen Photosäurebildner umfasst; und

c) die Härtung der Zusammensetzung bei Normaldruck durchgeführt wird;

mit der Maßgabe, dass der Härter kein Amin-hältiges Formaldehyd-Derivat ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft generative Fertigungsverfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen unter Verwendung von Phenol-Formaldehyd-Harze umfassenden photopolymerisierbaren Zusammensetzungen.

STAND DER TECHNIK

Die durch Härtung von Phenolharzen erhältlichen Phenoplaste zählen zu den ersten industriell erzeugten Kunststoffen, wobei das erste, bereits 1907 erfundene Phenol-Formaldehyd-Harz bis heute unter dem Markennamen Bakelit vertrieben wird. Diese Polykondensate sind für ihre chemische Beständigkeit, hervorragenden Flammeigenschaften und thermische Stabilität bekannt, weswegen sie unter anderem in der Raum- und Luftfahrt sowie in der Automobilindustrie eingesetzt werden. Aufgrund der verhältnismäßig großen Mengen an während der Polykondensation gebildetem Wasser erfolgt eine formgebende Verarbeitung unter gleichzeitiger Härtung von Phenolharzen in der Regel nicht nur bei erhöhten Temperaturen zur Förderung der Kondensation, sondern auch unter sehr hohen Drücken von mitunter sogar über 150 bar, um so ein Verdampfen und Entweichen des Wassers zu unterbinden, was ansonsten zu Blasenbildung führen kann. Zudem war die Verarbeitung vor allem auf Spritzgießen und Schmelzpressen beschränkt, wobei Pressspanplatten zu den bekanntesten Beispielen für Produkte auf Basis von Phenol-Formaldehyd-Harzen als Bindemittel zählen.

Andererseits wurden lithographiebasierte generative Fertigungsverfahren, bei denen thermisch oder photoinduziert härtpbares Material schichtweise aufgetragen und gehärtet wird und die unter dem Ausdruck 3D-Druck zusammengefasst werden können, traditionell zwar hauptsächlich für die Herstellung von Prototypen und Funktionsmustern ("Rapid Prototyping") verwendet, aufgrund technischer Weiterentwicklungen kommen solche Verfahren inzwischen jedoch auch zunehmend bei der industriellen Produktion zum Einsatz, wie z.B. für transparente Zahnspangen oder Hörgeräteschalen. Dabei sind die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Druckmaterialien von entscheidender Bedeutung. Allerdings weisen die meisten der für den 3D-Druck zur Verfügung stehenden Materialien bislang noch nicht die mechanischen Eigenschaften von konventionellen Fertigungsmaterialien auf. Diese Materialien, d.h. Harze, basieren auf reaktiven Komponenten, die durch Erhitzen oder Belichtung ausgehärtet werden, wo-

für in der Regel radikalische (z.B. für Acrylate) bzw. kationische (z.B. für Epoxide) Polymerisation zum Einsatz kommen. Zur lichtinduzierten Härtung werden dem Harz Photoinitiatoren zugesetzt, um die Polymerisation der reaktiven Komponenten auszulösen.

Für die generative Fertigung von Objekten aus diesen Harzen stehen verschiedene Verfahren wie z.B. Stereolithographie, Digital Light Processing und Multi-Jet Modelling zur Verfügung. Bei allen Verfahren werden diese Harze Schicht für Schicht ausgehärtet und so ein dreidimensionales Objekt hergestellt. In der Regel sind hierfür Harze mit niedriger Viskosität erforderlich, z.B. 20-40 mPa.s (siehe I. Gibson, D. W. Rosen, B. Stucker et al., "Additive manufacturing technologies", Bd. 238, Springer Verlag (2010)).

Um die mechanischen Eigenschaften, speziell die Zähigkeit bzw. die Bruchdehnung, von auf diese Weise gehärteten Produkten zu verbessern, muss allerdings die Vernetzungsdichte reduziert bzw. das Molekulargewicht der Monomere erhöht werden. Dies erhöht jedoch die Viskosität bzw. den Schmelzpunkt der ungehärteten Harze, weswegen Letztere bis vor kurzem nicht mittels generativer Fertigungsverfahren gehärtet werden konnten. Neuere Entwicklungen machen es jedoch möglich, auch Harze mit höherer Viskosität zu verarbeiten. So werden etwa in WO 2015/075094 A1 und WO 2016/078838 A1 Stereolithographievorrichtungen offenbart, bei denen die sequentiell auszuhärtenden Schichten aus polymerisierbarem Material beheizbar sind, was es erlaubt, selbst hochviskose Harze zu verarbeiten. In WO 2015/074088 A2 werden photopolymerisierbare Zusammensetzungen mit einer dynamischen Viskosität bei Raumtemperatur von zumindest 20 Pa.s offenbart, die während der Härtung auf zumindest 30 °C erwärmt werden ("Hot Lithography"). Zum Vergleich: 20 Pa.s entsprechen etwa der Viskosität von Ethylenglykol oder zähflüssigem Honig, während Butter mit einer Viskosität von etwa 30 Pa.s kaum noch fließfähig ist.

Weiterhin ungelöst sind jedoch Probleme hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften der gehärteten 3D-Druckteile. Beispielsweise weisen diese unzureichende Schlagzähigkeit und Dehnbarkeit auf, sind zu spröde und nehmen zu große Anteile an Wasser aus der Umgebungsluft auf.

Aufgrund ihrer guten mechanischen Eigenschaften wurden auch Phenolharze bereits im Hinblick auf Druck-Anwendungen, darunter auch 3D-Druck, untersucht. Beispielsweise offenbart die CN 103980657 A aus 2014 Phenolharze umfassende Zusammensetzungen, die für den 3D-Druck geeignet sein sollen. Diese umfassen jeweils ein thermisch härtpbares Novolak-Harz, ein aus Phenolharzen, Polyvinylalkoholen und Polyacrylaten ausgewähltes, niedermolekulares zweites Harz, Diisocyanate als Kettenverlängerer, Allyl- oder Butenamin als Verkappungsmittel, mehrfach ungesättigte Fettsäuren als Vernetzer sowie Zähigkeits- und Festigkeitsmodifikatoren. Die Herstellung der Zusammensetzungen erfolgt in einem Doppelschnecken-Extruder durch Vermischen der beiden Harze, Erhitzen des Gemischs auf über 150 °C zum Schmelzen derselben, aufeinanderfolgendes Zusetzen des Kettenverlängerers, des Verkappungsmittels, des Vernetzers und der Verstärker sowie Extrudieren und Granulieren des Gemischs. Die Verarbeitung des Granulats zu dreidimensionalen Körpern erfolgt mittels des als "melt extrusion accumulation molding" bezeichneten 3D-Druckverfahrens, wobei Schichten aus dem erneut geschmolzenen Granulat nacheinander aufgebracht und durch Abkühlen verfestigt werden. Photopolymerisation wird darin somit nicht erwähnt.

In RU 2699556 C1 aus 2019 werden Gemische aus einem speziellen, mit Propargyl-halogenid-Gruppen modifizierten Phenolharz, einem photopolymerisierbaren Vinylester-Harz auf Basis von Bisphenol-A und einem radikalischen Photoinitiator offenbart. Zur Verarbeitung dieser Gemische wird zunächst das Vinylester-Harz durch Belichtung photopolymerisiert, wonach in dem so erhaltenen festen Produkt das modifizierte Phenolharz thermisch gehärtet wird. Als geeignete Phenolharze werden sowohl Resole als auch Novolake offenbart, und als mögliche Anwendungen wird die Herstellung von Polymerfilmen, dreidimensionalen Produkten und Prototypen mittels Stereolithographie erwähnt. Tatsächlich werden jedoch die jeweiligen Gemische nur zwischen zwei Glasplatten eingebracht und in der Folge zweistufig, d.h. durch anfängliche Belichtung und anschließendes Erhitzen, gehärtet. Und die JP 2019/203097 A offenbart spezielle Novolak-Harze auf Kresol-Basis mit zum Teil 1-Ethoxyethyl-geschützten OH-Gruppen zur Verwendung in Fotolacken (Photoresists).

Ziel der vorliegenden Erfindung war vor diesem Hintergrund die Entwicklung von photopolymerisierbaren Zusammensetzungen, aus denen mittels generativer Fertigungsverfahren, d.h. 3D-Druck, dreidimensionale Formkörper mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserten mechanischen Eigenschaften erhältlich sind.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

Dieses Ziel erreicht die vorliegende Erfindung in einem ersten Aspekt durch Bereitstellung der Verwendung einer ein Phenol-Formaldehyd-Harz, einen Härter und einen Photoinitiator umfassenden photopolymerisierbaren Zusammensetzung in einem generativen Fertigungsverfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen mittels schichtweiser Belichtung zur Härtung der Zusammensetzung, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass

- a) die Zusammensetzung vor und während der Härtung auf eine Reaktionstemperatur von zumindest 70 °C erhitzt wird;
 - b) die Zusammensetzung
 - b1) als Phenol-Formaldehyd-Harz ein Novolak,
 - b2) als Härter ein bei der Reaktionstemperatur stabiles Formaldehyd-Derivat und
 - b3) als Photoinitiator einen Photosäurebildner umfasst; und
 - c) die Härtung der Zusammensetzung bei Normaldruck durchgeführt wird;
- mit der Maßgabe, dass der Härter kein Amin-hältiges Formaldehyd-Derivat ist.

In anderen Worten stellt die Erfindung ein generatives Fertigungsverfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen mittels schichtweiser Belichtung zur Härtung einer ein Phenol-Formaldehyd-Harz, einen Härter und einen Photoinitiator umfassenden photopolymerisierbaren Zusammensetzung bereit, das wie oben erwähnt dadurch gekennzeichnet ist, dass

- a) die Zusammensetzung vor und während der Härtung auf eine Reaktionstemperatur von zumindest 70 °C erhitzt wird;
- b) die Zusammensetzung
 - b1) als Phenol-Formaldehyd-Harz ein Novolak, das bei der Reaktionstemperatur eine Viskosität von nicht mehr als 20 Pa.s aufweist,
 - b2) als Härter ein bei der Reaktionstemperatur stabiles Formaldehyd-Derivat und

- b3) als Photoinitiator einen Photosäurebildner umfasst; und
 - c) die Härtung der Zusammensetzung bei Normaldruck durchgeführt wird;
- wiederum mit der Maßgabe, dass der Härter kein Amin-hältiges Formaldehyd-Derivat ist.

Die Erfinder haben nämlich überraschenderweise herausgefunden, dass bei der durch Photosäurebildner initiierten Polykondensation von Novolaken, also von Phenolharzen mit einem Formaldehyd-Phenol-Verhältnis kleiner als 1:1, unter gleichzeitiger Vernetzung mit Formaldehyd-Derivaten selbst bei Reaktionstemperaturen über 100 °C kein erhöhter Druck angelegt zu werden braucht, um das durch die Kondensationsreaktionen gebildete Wasser am Entweichen zu hindern.

Ohne sich auf eine bestimmte Theorie festlegen zu wollen, nehmen die Erfinder an, dass dies auf die hohen Härtungsgeschwindigkeiten der photopolymerisierbaren Zusammensetzungen im erfindungsgemäßen Verfahren zurückzuführen ist. Diese rühren vor allem daher, dass die als Photoinitiatoren eingesetzten Photosäurebildner bei Belichtung sehr starke Säuren und in bevorzugten Ausführungsformen sogar Super-säuren, wie z.B. Hexafluoroantimonat, freisetzen. Aufgrund dieser enormen Säurestärke sind auch die katalytische Aktivität der Photosäurebildner und die dadurch erzielten Reaktionsgeschwindigkeiten so hoch, dass die während der Polykondensation frei werdenden Wassermoleküle nicht an die Oberfläche der jeweils härtenden Schicht gelangen und verdampfen können, bevor die gleichzeitig rasch ansteigende Viskosität der Zusammensetzung einen Austritt des Wassers aus dem Inneren gar nicht mehr zulässt. Bei Verwendung von Resolharzen, also von Phenolharzen mit einem Formaldehyd-Phenol-Verhältnis größer als 1:1, die über freie primäre Hydroxylgruppen verfügen und in der Regel selbsthärtend sind, funktioniert dieser Mechanismus hingegen nicht, wie die späteren Beispiele und Vergleichsbeispiele belegen.

Aufgrund der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten erhöhten Temperaturen von zumindest 70 °C können auch relativ hochmolekulare Novolake als Ausgangsharze eingesetzt werden, während die Reaktionsgemische weiterhin durchmischbar, also z.B. rührbar, bleiben, solange die Harze bei der jeweils gewählten Reaktionstempere-

tur eine Viskosität von nicht mehr als 20 Pa.s aufweisen. Auf diese Weise können gemäß vorliegender Erfindung auf Phenolharzen basierende dreidimensionale Gegenstände mit bisher unerreichten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden.

Wie eingangs erwähnt entspricht eine Viskosität von 20 Pa.s etwa jener von Ethylenglykol oder von zähflüssigem Honig. Nichtsdestotrotz sind Novolake, die bei der Reaktionstemperatur eine Viskosität im Bereich dieses Grenzwerts aufweisen, gemäß vorliegender Erfindung problemlos einsetzbar, mitunter indem bei Bedarf eine definierte (geringe) Menge an niedermolekularem Novolak oder an einem oder mehreren anderen viskositätssenkenden Additiven zugesetzt werden, vorzugsweise jedoch, indem als Härter ein Formaldehyd-Derivat eingesetzt wird, das bei der Reaktionstemperatur im flüssigen Zustand vorliegt. Zu diesem Zweck ist das als Härter eingesetzte Formaldehyd-Derivat vorzugsweise aus Polyoxymethylen, Polyoxymethylen-Diestern, Polyoxymethylen-Diethern sowie Derivaten von 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxan ausgewählt, noch bevorzugter aus 4-Phenyl-1,3-dioxan sowie Polyoxymethylendiacetat und anderen Polyoxymethylendiestern, die einerseits bei der jeweiligen Reaktionstemperatur flüssig sind und außerdem, im Falle der Diester, bei säurekatalysierter Spaltung des Diester-Moleküls jeweils zwei Moleküle Wasser verbrauchen.

Alle diese Härter sind darüber hinaus, wie zuvor offenbart, thermisch insofern stabil, als sie bei der jeweiligen Reaktionstemperatur kein Formaldehyd freisetzen, solange keine Belichtung des Reaktionsgemischs zur Spaltung des Photosäurebildners erfolgt ist. Dies ist im Hinblick auf die Formtreue der generativ herzustellenden dreidimensionalen Gegenstände ein essenzielles Merkmal der vorliegenden Erfindung. Da jedoch bei der Zersetzung von Amin-hältigen Formaldehyd-Derivaten, wie z.B. dem standardmäßig als Härter von Phenolharzen eingesetzten Hexamethylentetramin, mitunter große Mengen an Ammoniak freigesetzt werden, die im erfindungsgemäßen Verfahren die Photosäure neutralisieren können, sind solche Härter aus dem Schutzbereich der vorliegenden Erfindung ausgenommen.

Alternativ – oder auch zusätzlich dazu – wird in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung als Phenol-Formaldehyd-Harz ein Novolak eingesetzt, das bei der Reak-

tionstemperatur eine Viskosität von nicht mehr als 10 Pa.s, nicht mehr als 5 Pa.s oder nicht mehr als 1 Pa.s aufweist, um bezüglich der Auswahl des Härters nicht zu stark eingeschränkt zu sein und/oder um dem Reaktionsgemisch weitere Additive, wie z.B. andere, z.B. ebenfalls relativ hochmolekulare, Harze, zusetzen zu können. Letzteres ist jedoch erfindungsgemäß nur in bestimmten Fällen zu bevorzugen.

Der gemäß vorliegender Erfindung als Photoinitiator eingesetzte Photosäurebildner ist nicht speziell eingeschränkt, so dass prinzipiell alle herkömmlicherweise eingesetzten und im Handel verfügbaren Verbindungen in Frage kommen. Vorzugsweise ist der Photosäurebildner jedoch aus Diaryliodonium- und Triarylsulfonium-Salzen, noch bevorzugter aus deren Hexafluoroantimonat-, Tetrafluoroborat- und Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Salzen ausgewählt, die sich in der Vergangenheit als Photosäurebildner unter verschiedensten Reaktionsbedingungen bewährt haben und zudem bei Belichtung äußerst starke Säuren, zum Teil sogar Supersäuren, freisetzen. Von der Wahl des Photosäurebildners hängt selbstverständlich auch die jeweils zur Belichtung eingesetzte Wellenlänge ab.

In weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Zusammensetzung auf eine Reaktionstemperatur von nicht mehr als 130 °C erhitzt, um keine thermische Zersetzung einzelner Komponenten herbeizuführen und um den Energieverbrauch einzuschränken. Ein erfindungsgemäß besonders bevorzugter Reaktionstemperaturbereich sind 80 °C bis 120 °C.

Weiters kann die Zusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung auch noch weitere Monomere und/oder Präpolymere umfassen, die zur Copolymerisation mit dem Novolak und/oder dem Härter in der Lage sind, und gegebenenfalls, wie bereits erwähnt, auch ein oder mehrere sonstige Additive umfassen, um die Eigenschaften der Reaktionsgemische und/oder der erzeugten dreidimensionalen Gegenstände zu optimieren. So kann die Zusammensetzung beispielsweise Vinylester-, Epoxid-, Furan-, Melamin-Formaldehyd- oder Harnstoff-Formaldehyd-Harze oder auch Polyol-, gesättigte oder ungesättigte Polyester-Harze sowie Alkydharze als Präpolymere und/oder Bis-

phenol-A-diglycidylether ("BADGE"), 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure-3',4'-epoxycyclohexylmethylester ("CE") oder ein anderes Epoxid als Comonomer umfassen.

Als Additive können der polymerisierbaren Zusammensetzung beispielsweise ein oder mehrere Carbonsäureanhydride als Additive zugesetzt werden, die vorzugsweise aus Dicarbonsäureanhydriden, noch bevorzugter aus Phtalsäureanhydrid, Butandicarbonsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und Cyclohexan-1,2-dicarbonsäureanhydrid, ausgewählt sind. Auch diese fungieren unter anderem als Wasserfänger, indem sie bei den Kondensationsreaktionen frei werdendes Wasser binden. Als weitere Additive kommen beispielsweise die bei Phenolharzen üblichen Füllstoffe sowie Farbstoffe, und Pigmente in Frage, die jeweils in solchen Mengen eingesetzt werden können, dass die Eigenschaften der Zusammensetzung oder des daraus erhaltenen dreidimensionalen Gegenstands nicht beeinträchtigt werden. Als Füllstoffe kann dabei eine große Palette anorganischer und organischer Füllstoffe eingesetzt werden, wie etwa Glasfasern, Glaskugeln, Tonminerale, Silikate (Kieselsäure, Quarz, Talk, Glimmer), Carbonate, Eisenpulver, Silane, Graphit, Graphen, Kork, Kohlefasern, Holzmehl, Holzfasern, Baumwollfasern, Lignin, Cellulose(fasern), Duromere, thermoplastische Fasern, Organoborate und Organophosphate, um nur einige zu nennen. Durch deren Zusatz können verschiedenste Eigenschaften der zu härtenden Zusammensetzung und der daraus herzustellenden Gegenstände in breiten Grenzen variiert werden, wie z.B. deren mechanischen, thermischen oder auch elektrischen Eigenschaften.

Die exakten Verhältnisse der einzelnen Komponenten der photopolymerisierbaren Zusammensetzung sind nicht speziell eingeschränkt und hängen vor allem von der jeweiligen Art der Komponenten und den jeweils gewünschten Eigenschaften der herzustellenden dreidimensionalen Gegenstände ab. In manchen bevorzugten Ausführungsformen umfasst die Zusammensetzung 30 bis 90 Gew.-% Novolak, 10 bis 50 Gew.-% Härter und 1 bis 10 Gew.-% Photosäurebildner, in besonders bevorzugten Ausführungsformen 50 bis 80 Gew.-% Novolak, 20 bis 40 Gew.-% Härter und etwa 5 Gew.-% Photosäurebildner, und zwar jeweils in solchen Anteilen, dass deren Summe 100 Gew.-% ergibt. Ein oder mehrere weitere Monomere und/oder Präpolymere können beispielsweise in solchen Mengen zugesetzt werden, dass sie bis zu 50 % der

Menge an Novolak ersetzen. Und die zuvor erwähnten, als Wasserfänger dienenden Carbonsäureanhydride als Additive können beispielsweise in Anteilen von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% als Summe aller Komponenten, enthalten sein, vorzugsweise in Anteilen von 10 bis 20 Gew.-%.

Das generative Fertigungsverfahren ist gemäß vorliegender Erfindung vorzugsweise ein 3D-Druck-Verfahren und noch bevorzugter ein Heißlithographie- ("Hot Lithography"-) Verfahren, mittels dessen dreidimensionale Gegenstände mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften sehr rasch und äußerst formgenau, in der Regel durch Laserbelichtung, hergestellt werden können.

In einem zweiten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung natürlich auch dreidimensionale Gegenstände bereit, die durch das neue, oben definierte erfindungsgemäße Verfahren erhalten wurden und im Vergleich zum Stand der Technik verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen.

KURZBESCHREIBUNG DER FIGUR

Die einzige Figur 1 ist eine Fotografie von in den erfindungsgemäßen Beispielen hergestellten dreidimensionalen Gegenständen.

BEISPIELE

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen näher beschrieben, die nur zur Illustration der Erfindung angegeben und nicht als Einschränkung zu verstehen sind. Sofern nichts anderes angegeben ist, wurden die einzelnen Komponenten der photopolymerisierbaren Zusammensetzungen aus kommerziellen Quellen bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Allgemeines Verfahren

Die nachstehend angegebenen Zusammensetzungskomponenten wurden jeweils unter Rühren und Erhitzen auf bis zu 80 °C in einem Behälter vermischt, bis ein homogen verteiltes Gemisch erhalten wurde, aus dem beim Abkühlen auf Raumtemperatur in allen Fällen, in denen ein Novolak als Phenolharz eingesetzt wurde, eine hochviskose,

praktisch feste Masse wurde, während das Vergleichsbeispiel unter Verwendung von Resol auch nach dem Abkühlen flüssig blieb. Von den festen "Rohlingen" und dem flüssigen Resol-Gemisch wurden anschließend jeweils 5 g in die beheizbare Wanne des Hot-Lithography-3D-Druckers Caligma 200 UV der Cubicure GmbH in Wien, Österreich, eingefüllt und auf die angegebene Reaktionstemperatur erhitzt, wodurch eine mehrere Millimeter dicke flüssige Schicht erhalten wurde, die in der Folge einer Bestrahlung mit dem UV-Laser des Druckers bei einer Wellenlänge von 375 nm unterzogen wurde, um dreidimensionale Gegenstände zu drucken.

Bei diesem 3D-Druckverfahren wird zunächst eine Bauplattform von oben bis zu einem definierten Abstand vom Wannenboden in die verflüssigte Zusammensetzung eingetaucht, wobei dieser Abstand der Dicke einer zu härtenden Schicht entspricht, die ihrerseits von der Eindringtiefe des Lichts in die jeweilige Zusammensetzung abhängt. In den Beispielen wurden hierfür Schichtdicken von 50-100 µm eingestellt. Anschließend überstreicht der UV-Laser durch den transparenten Wannenboden hindurch computergesteuert mit einer Geschwindigkeit von bis zu 1000 mm/s die Unterseite der Zusammensetzung, um die erste Schicht zu härten, wonach die Bauplattform um den der Schichtdicke entsprechenden Betrag angehoben wird, damit frische flüssige Formulierung zwischen die gehärtete Schicht und den Wannenboden nachfließen kann, die dann wiederum belichtet und dadurch gehärtet wird, usw.

Phenolharze

Bei dem als Novolak eingesetzten Phenolharz handelte es sich in den meisten Beispielen um Supraplast 3616 ("Novolak 1") der Süd-West-Chemie GmbH in Neu-Ulm, Deutschland, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 341, ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von 474, sowie laut Herstellerangaben einen Schmelzbereich von 30-50 °C, eine Schmelzviskosität bei 50 °C von 200-400 Pa.s und eine Schmelzviskosität bei 80 °C von 2-8 Pa.s aufweist. Weiters wurden auch Versuche mit Durez 32303 ("Novolak 2"), einem festen Novolak mit einem Schmelzpunkt von etwa 80 °C und einer Schmelzviskosität bei 100 °C von 0,55 Pa.s, sowie FERS FB8000SH ("Novolak 3"), einem pulverförmigen Novolak mit einem gemessenen Schmelzpunkt von 77 °C, beide von Sumitomo Bakelite Europe N.V., durchgeführt. Das in Vergleichs-

beispiel 5 eingesetzte Phenolharz war Supraplast 052 ("Resol") der Süd-West-Chemie GmbH, ein bei Raumtemperatur zähflüssiges (dynamische Viskosität bei 20 °C bis zu 18 Pa.s), selbstkondensierendes Resol-Harz, das laut Angaben des Herstellers eine Gellierzeit bei 100 °C von 70-90 min und einen Siedebeginn > 100 °C aufweist.

Photoinitiatoren

Als Photosäurebildner ("photoacid generator", PAG) wurden die folgenden Verbindungen eingesetzt:

"PAG 1": HRcure-9392 von Tianjin Huiren Chemtech Co., Ltd; 4-(Octyloxy)phenyl)-(phenyl)iodoniumhexafluoroantimonat

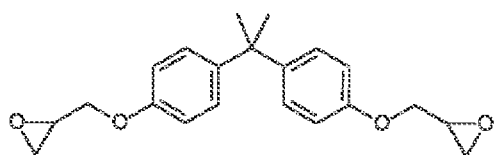
"PAG 2": SpeedCure 937 von Lambson Limited; Bis(4-dodecylphenyl)iodonium-hexafluoroantimonat

"PAG 3": SpeedCure 976s von Lambson Limited; Sulfandiyldibenzen-4,1-diyl)-bis-(diphenylsulfonium)-bis(hexafluoroantimonat)

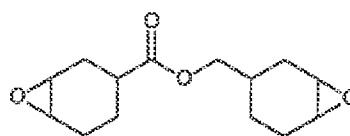
"PAG 4": Irgacure 290 der BASF Corporation; (4-(4-Acetylphenylthio)phenyl)-sulfonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat

Comonomere und Präpolymere

In den Beispielen 13 bis 16 und in Vergleichsbeispiel 4 wurden die beiden Standard-Epoxy-Comonomere Bisphenol-A-diglycidylether ("BADGE") bzw. 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure-3',4'-epoxycyclohexylmethylester ("CE") eingesetzt:



BADGE



CE

Als zur Copolymerisation fähige Präpolymere wurden in den Beispielen 17 und 18 Epilok 60-838 ("Präpolymer 1"), ein epoxidiertes Novolakharz von Bitrez Ltd. mit einer dynamischen Viskosität bei 50 °C von rund 40 Pa.s und bei 70 °C von etwa 5 Pa.s, in Beispiel 19 Supraplast 680/95 ("Präpolymer 2"), ein Melamin-Formaldehyd-Harz der Süd-West-Chemie GmbH mit einem Schmelzbereich von 70-95 °C, und in Beispiel 20

Deuteron SF 707 ("Präpolymer 3"), ein bei Raumtemperatur flüssiges Harnstoff-Formaldehyd-Harz der Deuteron GmbH in Achim, Deutschland, eingesetzt.

Härter

Die in den Formulierungen eingesetzten Härter sind in der umseitigen Tabelle 1 jeweils explizit zusammen mit den übrigen Komponenten, d.h. dem Phenolharz ("Harz"), dem Photosäurebildner ("PAG") und etwaigen Comonomeren/Präpolymeren "CoM/Prä"), ihren Mengenanteilen in den getesteten Formulierungen (in Gew.-% der gesamten Zusammensetzung) sowie den jeweiligen Reaktionstemperaturen (in °C) für die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 22 ("B1" bis "B22") und die Vergleichsbeispiele 1 bis 5 ("V1" bis "V5") angeführt.

Tabelle 1 – Formulierungen der Beispiele 1 bis 22 und Vergleichsbeispiele 1 bis 5

Beispiel	Harz	Gew.-%	Härter	Gew.-%	PAG	Gew.-%	CoM/Prä	Gew.-%	Temp. (°C)
B1	Novolak 1	80	Paraformaldehyd	15	PAG 1	5	-	-	80
B2	Novolak 1	80	Paraformaldehyd	15	PAG 2	5	-	-	80
B3	Novolak 1	80	Paraformaldehyd	15	PAG 3	5	-	-	80
B4	Novolak 1	80	Paraformaldehyd	15	PAG 4	5	-	-	80
B5	Novolak 1	75	Trimethoxymethylendiäacetat	20	PAG 1	5	-	-	80
B6	Novolak 1	75	Trimethoxymethylendiäacetat	20	PAG 2	5	-	-	80
B7	Novolak 1	75	Trimethoxymethylendiäacetat	20	PAG 3	5	-	-	80
B8	Novolak 1	75	Trimethoxymethylendiäacetat	20	PAG 4	5	-	-	80
B9	Novolak 1	55	4-Phenyl-1,3-dioxan	40	PAG 1	5	-	-	90
B10	Novolak 1	55	4-Phenyl-1,3-dioxan	40	PAG 2	5	-	-	90
B11	Novolak 1	55	4-Phenyl-1,3-dioxan	40	PAG 3	5	-	-	90
B12	Novolak 1	55	4-Phenyl-1,3-dioxan	40	PAG 4	5	-	-	90
B13	Novolak 1	40	Paraformaldehyd	15	PAG 1	5	BADGE	40	80
B14	Novolak 1	37,5	Trimethoxymethylendiäacetat	20	PAG 1	5	BADGE	37,5	80
B15	Novolak 1	40	Paraformaldehyd	15	PAG 1	5	CE	40	80
B16	Novolak 1	37,5	Trimethoxymethylendiäacetat	20	PAG 1	5	CE	37,5	80
B17	Novolak 1	40	Paraformaldehyd	15	PAG 1	5	Präpolymer 1	40	80
B18	Novolak 1	37,5	Trimethoxymethylendiäacetat	20	PAG 1	5	Präpolymer 1	37,5	80
B19	Novolak 1	60	Paraformaldehyd	15	PAG 1	5	Präpolymer 2	20	80
B20	Novolak 1	60	Paraformaldehyd	15	PAG 1	5	Präpolymer 3	20	80
B21	Novolak 2	80	Paraformaldehyd	15	PAG 1	5	-	-	80
B22	Novolak 3	80	Paraformaldehyd	15	PAG 1	5	-	-	100
V1	Novolak 1	80	Hexamethylenetetramin	15	PAG 1	5	-	-	80
V2	Novolak 1	85	Paraformaldehyd	15	-	-	-	-	80
V3	Novolak 1	95	-	-	PAG 1	5	-	-	80
V4	Novolak 1	47,5	-	-	PAG 1	5	BADGE	47,5	80
V5	Resol	90	-	-	PAG 1	10	-	-	80

Für die mit den obigen polymerisierbaren Zusammensetzungen jeweils zu druckenden dreidimensionalen Gegenstände wurde ein vorprogrammiertes Design gewählt, das näherungsweise einer abgeflachten Hantelform entsprach, wie dies in der beiliegenden Fig. 1 dargestellt ist. Die Fotografie zeigt eine Reihe von zwölf gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Gegenständen mit einer Dicke von jeweils 2 mm. Ganz rechts im Bild sind außerdem noch vier "Rohlinge" zu erkennen, die, wie zuvor unter "Allgemeines Verfahren" beschrieben, durch Vermischen der Komponenten unter Erhitzen und anschließendes Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten wurden und die in der Folge durch erneutes Verflüssigen im 3D-Drucker und Belichten mit dem UV-Laser ebenfalls zu einem Gegenstand mit dem Zieldesign gehärtet wurden.

Aus den oben aufgelisteten Formulierungen der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 22 konnte in allen Fällen problemlos der gewünschte Gegenstand gedruckt werden, der jeweils aus einem harten, selbst unter Erhitzen nicht mehr verformbaren und unschmelzbaren Duomer mit der angegebenen Zusammensetzung bestand.

Im Gegensatz dazu ergaben die fünf Formulierungen der Vergleichsbeispiele beim erneuten Verflüssigen und Belichten im 3D-Drucker großteils gar keinen Feststoff, d.h. die in den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 und 5 auf die jeweilige Reaktionstemperatur erhitzte Zusammensetzung verfestigte sich beim Belichten nicht. Für die Vergleichsbeispiele 2 und 3, bei denen der Photosäuregenerator bzw. der Härter in der Formulierung fehlte, waren die negativen Ergebnisse für den Fachmann nicht überraschend. Für Vergleichsbeispiel 1 allerdings, bei dem anstelle des Paraformaldehyds in Beispiel 1 dieselbe Menge an Hexamethylentetramin als Härter eingesetzt wurde, der standardmäßig bei der Herstellung von Phenoplasten Verwendung findet, war dies doch überraschend. Ohne sich auf eine bestimmte Theorie festlegen zu wollen, führen die Erfinder dieses negative Ergebnis darauf zurück, dass die großen Mengen an Ammoniak, die bei der Zersetzung von Hexamethylentetramin frei werden, die durch Belichtung gebildete Photosäure neutralisieren, wodurch diese nicht mehr zur Auslösung der Polykondensation des Novolaks in der Lage ist. Aus diesem Grund sind solche Amin-hältige Härter, die bei ihrer Zersetzung Ammoniak freisetzen, aus dem Schutzbereich der vorliegenden Erfindung ausgenommen.

Und dass auch mit dem als selbstkondensierend geltenden Resol-Harz in Vergleichsbeispiel 5 in Kombination mit 10 Gew.-% Photosäurebildner – ohne Formaldehyd-Härter – kein fester Gegenstand gedruckt werden konnte, war ebenfalls überraschend, dürfte aber der zu kurzen Reaktionszeit und zu niedrigen Reaktionstemperatur im 3D-Druckverfahren zuzuschreiben sein.

Nur in Vergleichsbeispiel 4, bei dem BADGE als Comonomer, aber kein Formaldehyd-Härter zum Einsatz kam, wurde auch ein entsprechender Gegenstand aus unschmelzbarem Duromer erhalten. Freilich bestand dieses Duromer nicht aus mit Formaldehyd vernetztem Novolak, da die Vernetzung ausschließlich mittels kationischer Polymerisation des Diepoxids BADGE erfolgt war. Angesichts des Mengenverhältnisses zwischen Novolak und BADGE, das in diesem Fall somit kein Co-, sondern das einzige Monomer war, bestand das erhaltene Duromer nur zur Hälfte aus dem Phenoplasten, während die andere Hälfte von einem Epoxidharz gebildet wurde. Aus diesem Grund waren auch die mechanischen Eigenschaften dieses Formkörpers (Glasübergangstemperatur, Steifigkeit und Zähigkeit) deutlich schlechter als jene der in den Beispielen 13 und 14 erhaltenen Gegenstände, bei denen ebenfalls ein 1:1-Gemisch aus Novolak 1 und BADGE, allerdings unter Zusatz von 15 Gew.-% Paraformaldehyd (Beispiel 13) bzw. 20 Gew.-% Trioxymethylendiacetat (Beispiel 14) als Formaldehyd-Härter eingesetzt worden war, wie anschließende Untersuchungen der Gegenstände mittels dynamisch-mechanischer Thermo-Analyse (DMTA) gezeigt haben.

Jedenfalls geht aus den obigen Ausführungen klar hervor, dass durch das erfindungsgemäße generative Fertigungsverfahren, vorzugsweise 3D-Druckverfahren, erstmalig dreidimensionale Gegenstände auf Basis von mit Formaldehyd vernetzten Novolak-Duromeren mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden können, ohne dass sonstige Bindemittel oder Co-Harze zugesetzt zu werden brauchen – wenngleich gemäß vorliegender Erfindung auch diese Option besteht.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verwendung einer ein Phenol-Formaldehyd-Harz, einen Härter und einen Photoinitiator umfassenden photopolymerisierbaren Zusammensetzung in einem generativen Fertigungsverfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen mittels schichtweiser Belichtung zur Härtung der Zusammensetzung,

dadurch gekennzeichnet, dass

a) die Zusammensetzung vor und während der Härtung auf eine Reaktionstemperatur von zumindest 70 °C erhitzt wird;

b) die Zusammensetzung

b1) als Phenol-Formaldehyd-Harz ein Novolak,

b2) als Härter ein bei der Reaktionstemperatur stabiles Formaldehyd-Derivat und

b3) als Photoinitiator einen Photosäurebildner umfasst; und

c) die Härtung der Zusammensetzung bei Normaldruck durchgeführt wird;

mit der Maßgabe, dass der Härter kein Amin-hältiges Formaldehyd-Derivat ist.

2. Generatives Fertigungsverfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen mittels schichtweiser Belichtung zur Härtung einer ein Phenol-Formaldehyd-Harz, einen Härter und einen Photoinitiator umfassenden photopolymerisierbaren Zusammensetzung,

dadurch gekennzeichnet, dass

a) die Zusammensetzung vor und während der Härtung auf eine Reaktionstemperatur von zumindest 70 °C erhitzt wird;

b) die Zusammensetzung

b1) als Phenol-Formaldehyd-Harz ein Novolak, das bei der Reaktionstemperatur eine dynamische Viskosität von nicht mehr als 20 Pa.s aufweist,

b2) als Härter ein bei der Reaktionstemperatur stabiles Formaldehyd-Derivat und

b3) als Photoinitiator einen Photosäurebildner umfasst; und

c) die Härtung der Zusammensetzung bei Normaldruck durchgeführt wird;

mit der Maßgabe, dass der Härter kein Amin-hältiges Formaldehyd-Derivat ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Phenol-Formaldehyd-Harz ein Novolak eingesetzt wird, das bei der Reaktionstemperatur eine Viskosität von nicht mehr als 10 Pa.s, nicht mehr als 5 Pa.s oder nicht mehr als 1 Pa.s aufweist.

4. Verwendung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Härter ein Formaldehyd-Derivat eingesetzt wird, das bei der Reaktionstemperatur im flüssigen Zustand vorliegt;

wobei das Formaldehyd-Derivat vorzugsweise aus Polyoxymethylen, Polyoxymethylen-Diestern, Polyoxymethylen-Diethern sowie Derivaten von 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxan ausgewählt ist und noch bevorzugter aus Polyoxymethylen-diacetat und 4-Phenyl-1,3-dioxan ausgewählt ist.

5. Verwendung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Photoinitiator ein Photosäurebildner eingesetzt wird, der aus Diaryliodonium- und Triarylsulfonium-Salzen ausgewählt ist;

wobei der Photosäurebildner vorzugsweise aus entsprechenden Hexafluoroantimonat-, Tetrafluoroborat- und Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Salzen ausgewählt ist.

6. Verwendung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung auf eine Reaktionstemperatur von nicht mehr als 130 °C erhitzt wird;

wobei die Zusammensetzung vorzugsweise auf eine Temperatur im Bereich von 80 °C bis 120 °C erhitzt wird.

7. Verwendung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weitere Monomere und/oder Präpolymere umfasst, die zur Copolymerisation mit dem Novolak und/oder dem Härter in der Lage sind, und gegebenenfalls weiters ein oder mehrere Additive umfasst;

wobei die Zusammensetzung vorzugsweise ein Epoxid-, Melamin-Formaldehyd- oder Harnstoff-Formaldehyd-Harz als Präpolymer oder Bisphenol-A-diglycidyl-

ether ("BADGE"), 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure-3',4'-epoxycyclohexylmethyl-ester ("CE") oder ein anderes Epoxid als Comonomer umfasst;

wobei die Zusammensetzung gegebenenfalls ein oder mehrere Carbonsäureanhydride als Additive umfasst, die vorzugsweise aus Dicarbonsäureanhydriden ausgewählt sind und noch bevorzugter aus Phtalsäureanhydrid, Butandicarbonsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und Cyclohexan-1,2-dicarbonsäureanhydrid ausgewählt sind.

8. Verwendung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung 30 bis 90 Gew.-% Novolak, 10 bis 50 Gew.-% Härter und 1 bis 10 Gew.-% Photosäurebildner in solchen Anteilen umfasst, dass deren Summe 100 Gew.-% ergibt;

wobei die Zusammensetzung vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-% Novolak, 20 bis 40 Gew.-% Härter und etwa 5 Gew.-% Photosäurebildner in solchen Anteilen umfasst, dass deren Summe 100 Gew.-% ergibt;

wobei gegebenenfalls bis zu 50 % des Novolaks durch ein oder mehrere weitere Monomere und/oder Präpolymere ersetzt sind;

wobei die Zusammensetzung gegebenenfalls weiters 5 bis 25 Gew.-% Carbonsäureanhydride als Additive in solchen Anteilen umfasst, dass die Summe aller Komponenten 100 Gew.-% ergibt.

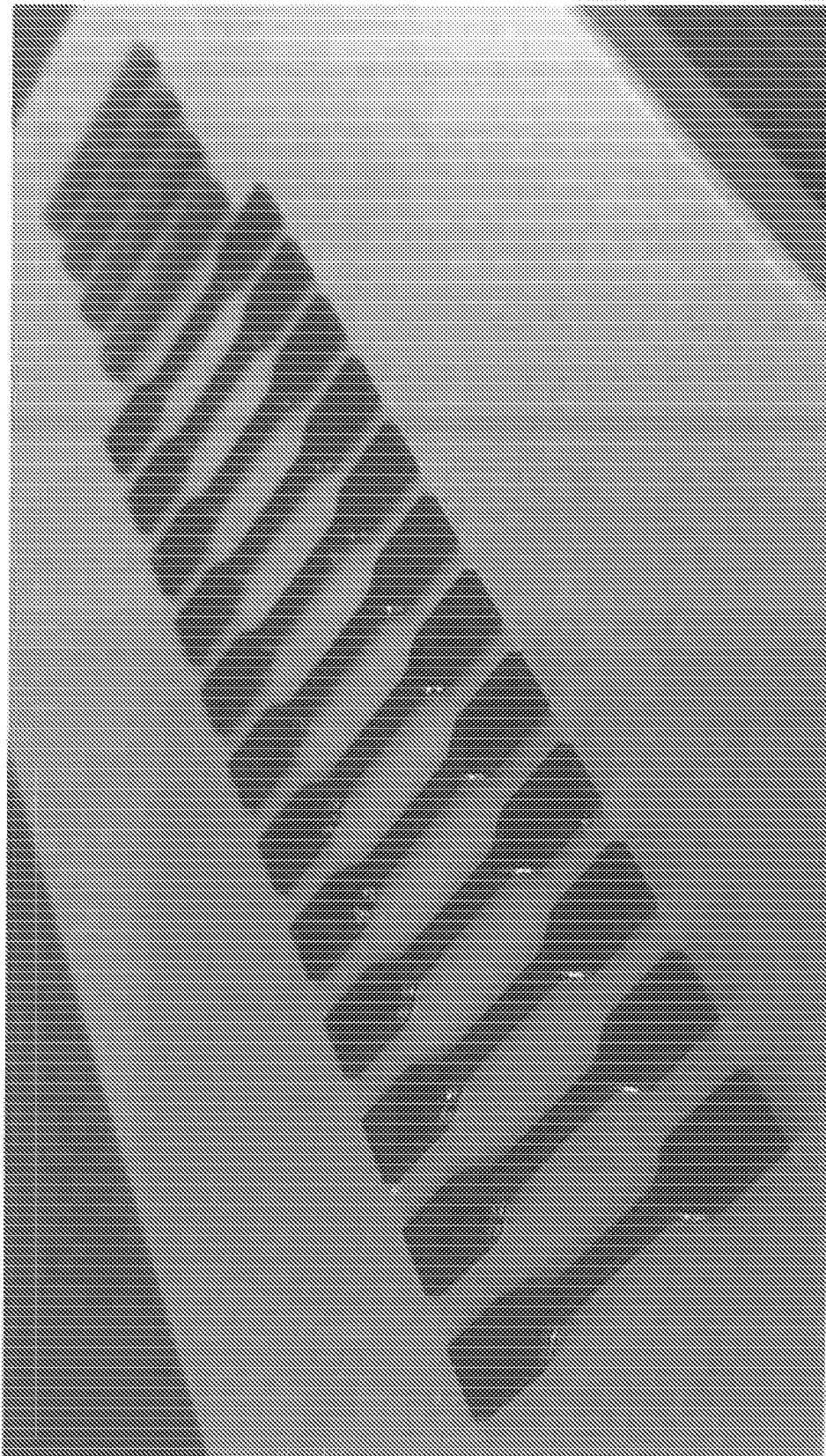
9. Verwendung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das generative Fertigungsverfahren ein 3D-Druck-Verfahren ist.

10. Dreidimensionaler Gegenstand, der durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 erhalten wurde.

Wien, am 14.06.2021

Technische Universität Wien
vertreten durch:
Häupl & Ellmeyer KG
Patentanwaltskanzlei

ll



Figur 1

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:

C08L 61/06 (2006.01); B29C 64/106 (2017.01); B29C 64/124 (2017.01)

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC:

C08L 61/06 (2013.01); B29C 64/106 (2021.08); B29C 64/124 (2017.08)

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):

C08L, B29C

Konsultierte Online-Datenbank:

EPODOC, WPI, Internet

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 14.06.2021 eingereichten Ansprüchen 1-10 erstellt.

Kategorie ^{*)}	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	US 2002076651 A1 (HURDITCH RODNEY J [US], NAWROCKI DANIEL J [US], JOHNSON DONALD W [US]) 20. Juni 2002 (20.06.2002) Beschreibung [0005], [0014]-[0058]	1-6, 8-10
A	Fink, J; Chapter 18 - Water shutoff, in Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids, 2. Auflage, 2012, 585-624, https://doi.org/10.1016/B978-0-12-383844-5.00018-0 Gesamtes Dokument	1-10
X	WO 2017112653 A1 (CARBON INC [US]) 29. Juni 2017 (29.06.2017) Beschreibung, Ansprüche, Figur 1	1-10

Datum der Beendigung der Recherche:

17.03.2022

Seite 1 von 1

Prüfer(in):

TALLIAN Claudia

^{*)} 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 **Verbindung 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.