



(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2019 117 548.8**

(22) Anmeldetag: **28.06.2019**

(43) Offenlegungstag: **31.12.2020**

(51) Int Cl.: **C08K 3/38 (2006.01)**

C08L 67/04 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

B29C 64/118 (2017.01)

B33Y 70/00 (2020.01)

(71) Anmelder:

Sindlhauser Materials GmbH, 87437 Kempten, DE

(74) Vertreter:

**VKK Patentanwälte PartG mbB, 87437 Kempten,
DE**

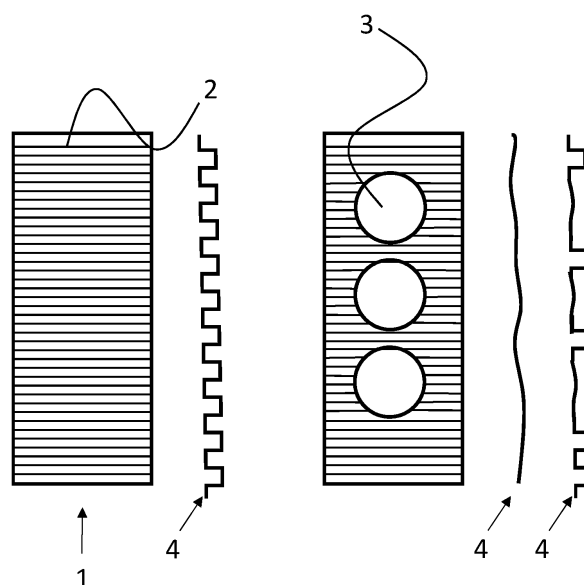
(72) Erfinder:

**Ngoumeni, Rodrigue, Dr., 87668 Rieden, DE;
Yavuz, Volkan, 87600 Kaufbeuren, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Zusammensetzung für 3D-Druckverfahren, 3D-Druckverfahren und aus der Zusammensetzung erzeugte Körper**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Kunststoffzusammensetzung für den 3D-Druck aufweisend ein im nahen Infrarot absorbierendes, extrudierbares Kunststoff als Matrix mit einem Anteil von 0,005 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% an nanopartikulärem LaB_6 , ein 3D-Druckverfahren sowie Körper.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein 3D-Druckverfahren sowie eine Zusammensetzung hierfür und aus dieser Zusammensetzung erzeugte Körper.

[0002] 3D-Druckverfahren sind Urformverfahren, bei denen ein zu erzeugender Körper Schicht für Schicht aus einem oder mehreren flüssigen oder festen Werkstoffen aufgebaut wird. Hierbei finden physikalische oder chemische Härtungsprozesse bei den eingesetzten Kunststoffen, Kunstharzen, Metallen oder anderen Ausgangswerkstoffen statt. Gegenüber anderen Urformverfahren haben 3D-Druckverfahren den großen Vorteil, für einen bestimmten Körper keine speziellen Werkzeuge zu benötigen, vielmehr können mit einem einzigen Fertigungsgerät wie einem Laser aus unterschiedlichen elektronischen Steuerdateien unterschiedlichste Körper hergestellt werden.

[0003] Derartige Druckverfahren spielen ihre wirtschaftlichen Vorteile besonders bei hochkomplexen Bauteilen und sehr geringen Stückzahlen aus, sie werden beispielsweise für die Herstellung von Unikaten in der Medizin- und Dentaltechnik eingesetzt. Mit Vorteil entfallen in der Regel auch Nachbearbeitungsschritte an den Körpern.

[0004] Eines dieser Druckverfahren wird als Fused Layer Modelling (FLM) bezeichnet, bei dem über Schmelzprozesse auf Kunststoffen basierende Bauteile hergestellt werden, in die ggf. metallische und andere funktionelle Schichten strukturiert und schichtübergreifend integriert sein können. Zurzeit sind die meisten 3D-Drucker für dieses Verfahren ausgelegt.

[0005] Bei diesem Verfahren wird ein Kunststofffilament von einer Spule abgezogen und einem sich horizontal zum Auftragen einer Schicht bewegendem Druckkopf zugeführt, der das Filament extrudiert und aufschmilzt. Nach Fertigstellung einer Lage verfährt der Druckkopf vertikal, um in einer weiteren horizontalen Bewegung die nächste Lage aufzutragen. Der Druckkopf weist einen kalten Bereich auf, der das Filament von einer Vorratsrolle abzieht und meistens mithilfe eines Schrittmotors in einer bestimmten Zufuhrgeschwindigkeit einem heißen Bereich des Druckkopfes zuführt, der eine Heizkammer und eine Düse aufweist. Die in der Heizkammer aufgeschmolzenen Kunststoffe treten durch die Düse aus, deren Öffnung oftmals zwischen 0,3 und 1 mm beträgt.

[0006] Für das FLM-Verfahren können Formwachse und Thermoplaste wie Polyethylen, Polypropylen, Polymilchsäuren (PLA), ABS, PETG und thermoplastische Elastomere eingesetzt werden. Auch PA-6, PA-12 und PUR sind verwendbar.

[0007] PLA ist ein Polyester mit einem asymmetrischen C-Atom, das eine geringe Feuchtigkeitsaufnahme mit hoher Kapillarwirkung zeigt, eine geringe Flammbarkeit, eine hohe UV-Beständigkeit und Farbechtheit aufweist und dass eine eher geringe Dichte hat. Die mechanischen Eigenschaften von reinem PLA ähneln sehr denen von PET, es ist im sichtbaren Licht transparent, absorbiert jedoch im NIR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Entsprechende Laser werden eingesetzt, um dieses Material im 3D-Druck zu verwenden.

[0008] Aufgrund des schichtweisen Aufbaus der Körper weisen diese in z-Richtung gesehen, also orthogonal zur Schichtebene, regelmäßig einen geringeren Materialzusammenhalt und damit eine geringere Festigkeit auf, so dass die Körper bei entsprechender Zugbelastung ungünstig reagieren und beschädigt oder sogar zerstört werden können.

[0009] Die vorliegende Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, eine Zusammensetzung für 3D-Druckverfahren, ein 3D-Druckverfahren und aus der Zusammensetzung erzeugte Körper anzugeben, die diesen Nachteil nicht aufweisen.

[0010] Die stoffbezogene Aufgabe wird gelöst durch eine Kunststoffzusammensetzung für den 3D-Druck aufweisend ein im Infrarot allenfalls unwesentlich absorbierendes, extrudierbares Kunststoff als Matrix mit einem Anteil von 0,005 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% an nanopartikulärem LaB_6 mit einem Partikeldurchmesser von weniger als 200 nm.

[0011] Der Kunststoff ist erfindungsgemäß insbesondere jedes für den 3D-Druck mittels FLM verwendbare Formwachs, jeder verwendbare Thermoplast wie Polyethylen, Polypropylen, Polymilchsäuren (PLA), PA-6, PA-12, ABS, PETG und jedes verwendbare thermoplastische Elastomer, solange dieser Kunststoff im IR-Bereich, insbesondere im NIR-Bereich durchsichtig ist. Unter durchsichtig und in diesem Bereich allenfalls unwe-

sentlich absorbierend versteht die Erfindung dabei eine allenfalls geringe Absorption in dem Wellenlängenbereich zwischen 780 nm und 3.000 nm, beispielsweise von weniger als 10%.

[0012] Durch die erfindungsgemäße Beimischung von LaB_6 in nanopartikulärer Form, wobei die Größe der Partikel über Laserstreuung oder über Berechnung aus einer gemessenen BET-Oberfläche bestimmt wird, ist mit großem Vorteil ein IR-Adsorbens in der Zusammensetzung vorhanden, das temperaturstabil, chemisch inert, nicht zersetzend und die Eigenschaften des Kunststoffes nicht in einem relevanten Umfang verändernd ist. Dieses ist daher einen Energieeintrag im genannten IR-Wellenlängenbereich an die Matrix weitergebend, so dass die Schichtgrenzen durch thermische Einwirkung verwischt oder sogar aufgehoben werden, wodurch beim Einsatz dieser Zusammensetzung im 3D-Druck ein aus ihr erzeugter Körper einen bessere Materialzusammenhalt in z-Richtung, also orthogonal zur Schichtebene, aufweist.

[0013] Mit großem Vorteil werden dabei auch die optischen Eigenschaften des Körpers verbessert, insbesondere durch Glättung der Oberflächenrauheit. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ermöglicht damit die Herstellung in jeder Raumrichtung festerer und vor allem homogenerer Körper mit homogeneren Eigenschaften. Der Anteil an LaB_6 richtet sich dabei erfindungsgemäß nach dem Kunststoff, der benötigten Temperatur, insbesondere Glasübergangs-, Liquidus- oder Schmelztemperatur des Kunststoffes. Ein Anteil von 0,005 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% ist dabei ausreichend, die gewünschte Eigenschaft zu erreichen.

[0014] In Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass der Kunststoff gewählt ist aus der Gruppe gebildet durch Polylactid, Polyethylen, Polypropylen, ABS, PETG, PA-6, PA-12 PUR, geeignete thermoplastische Elastomere ist und/oder das nanopartikuläre LaB_6 homogen oder inhomogen in der Matrix verteilt ist, insbesondere dass der Kunststoff ein Polylactid ist, vorzugsweise ein strangförmig ausgebildetes Polylactid ist, wobei das LaB_6 radial einwärts einen geringeren Gewichtsanteil an der Zusammensetzung als radial auswärts aufweist. Ein Polylactid ist ein für den 3D-Druck besonders geeigneter Kunststoff, die Nanopartikularität der LaB_6 -Partikel und deren Homogenität in der Matrix bewirken mit Vorteil ein besonders homogene Temperaturverteilung bei IR-Bestrahlung, insbesondere bei NIR-Bestrahlung, so dass die Schichten auch ganzflächig auf- bzw. anschmelzen und so eine besonders innige Verbindung miteinander eingehen. Bei der ebenfalls vorteilhaften inhomogenen Verteilung von LaB_6 wird eine Konzentration der Partikel an denjenigen Flächen der Zusammensetzung erreicht, die im Anwendungsfall die Schichtgrenze ausbilden, so dass diese Bereiche besonders leicht an- bzw. aufschmelzen, wodurch weniger Laserleistung oder kürzere Belichtungszeiten erforderlich sind und die restlichen Bereiche thermisch geschont sind. Jedoch ist auch eine homogene Verteilung der Partikel in der Matrix ausreichend, um den Vorteil der Erfindung zu erreichen.

[0015] Ist das LaB_6 schichtförmig auf dem strangförmigen Polylactid, bzw. dem erfindungsgemäßen anderen Kunststoff, ausgebildet, so ist dieser Effekt besonders groß, da das IR-Adsorbens im Bereich der Schichtgrenze konzentriert ist und daher dort die meiste Wärme in der Matrix erzeugt wird.

[0016] In Weiterbildung der Erfindung ist vorgesehen, dass der Gewichtsanteil LaB_6 zwischen 0,01 Gew.-% und 1,0 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 Gew.-% und 0,05 Gew.-% beträgt. Diese Bereiche stellen ein Optimum dar bezüglich Kosten des Additivs und notwendiger Konzentration zur Erreichung einer ausreichenden Wärmeeintrages bei möglichst geringer Laserleistung und möglichst kurzer Expositionszeit der Zusammensetzung zur Erreichung der innigen Verbindung der Schichtgrenzen.

[0017] Die Verfahrensaufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum 3D-Druck eines Körpers aus einer Zusammensetzung wie beschrieben, bei dem die aufgeschmolzene Zusammensetzung schichtweise zu einem Körper gefügt wird, wobei eine IR-Quelle den entstehenden Körper während des Auftragens und/oder den entstandenen Körper mit einer Wellenlänge von 780 nm bis 3.000 nm bestrahlt.

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren läuft wie ein normales FLM-Verfahren mit allen entsprechenden Schritten ab, wobei erfindungsgemäß zusätzlich ein Schritt des Erwärmens des entstehenden und/oder des entstanden Körpers vorgesehen sind, die mithilfe einer IR-Quelle wie einem entsprechenden Laser durchgeführt werden. Die vom Laser ausgesendeten Photonen werden dabei von den LaB_6 Atomen absorbiert und in Wärmebewegungen umgesetzt, die diese auf die sie umgebende Matrix übertragen und so zu deren Erwärmung bis hin zum Anschmelzen führen. Hierdurch werden die Schichtgrenzen verwischt, bzw. aufgelöst, und das Material des Körpers so homogenisiert. Dies kann erfindungsgemäß während des 3D-Druckes oder nachträglich erfolgen, beispielsweise in einer Laserkammer, in die der erzeugte Körper verbracht wird. Im letzteren Fall ist es auch erfindungsgemäß, auf einen aus einem reinen Kunststoff wie PLA hergestellten Körper auf seiner Oberfläche mit einer LaB_6 -Lösung zu besprühen und ihn dann zu bestrahlen. In diesem Fall wird zwar keine Verbesserung der Zugeigenschaften des Körpers erreicht, jedoch seine Oberfläche geglättet und damit

leichter beschichtbar, bearbeitbar und optisch ansprechender gestaltet. Die IR-Quelle arbeitet dabei in einem Wellenlängenbereich vom nahen Infrarot bis zum IR-B.

[0019] In Ausgestaltung des Verfahrens ist vorgesehen, dass die IR-Quelle mit einer die Zusammensetzung auftragenden Düse mitbewegt wird. Ein solches Verfahren erzeugt bereits verfestigte und homogenisierte Körper, ein Weitertransport oder Überführung zu einem Nachbehandlungsschritt entfallen mit Vorteil.

[0020] Mit großem Vorteil sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Bestrahlungsdauer und die Bestrahlungsleistung der IR-Quelle in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil des LaB_6 veränderbar.

[0021] Wie bereits geschildert, ist die IR-Quelle eine NIR- und/oder eine IR-A- und/oder eine IR-B-Quelle und emittiert daher in den Wellenlängenbereichen von 780 nm bis 1.200 nm, 1.200 nm bis 1.400 nm und von dort bis 3.000 nm. Bei diesen Wellenlängen ist die Absorption von LaB_6 noch immer ausreichend, um mit wirtschaftlich sinnvollen Laserleistungen eine für die Homogenisierung ausreichend hohe Temperaturerhöhung in der Matrix zu erreichen.

[0022] Die gegenständliche Aufgabe wird schließlich gelöst durch einen Körper aufweisend eine Zusammensetzung wie beschrieben und vorzugsweise hergestellt nach einem Verfahren wie beschrieben.

Ausführungsbeispiel

[0023] Ein PLA-Filament wird auf bekannte Weise hergestellt, wobei nanopartikuläres LaB_6 mit verschiedenen Gewichtsanteilen zwischen 0,01 Gew.-% und 0,05 Gew.-% zugemischt wird, so dass sich ein PLA- LaB_6 -Filamentstrang von 2 mm Durchmesser ergibt. Dieses erfindungsgemäße PLA-Filament wird einem 3D-Drucker Craftbot* 3dK, Berlin zugeführt und zu Testkörpern verarbeitet. Die schichtweise aufgebauten Testkörper werden anschließend mit einer Flächenlaseranlage der Firma Leister bestrahlt, wobei die Produktionsgeschwindigkeit 3 m/min, die Laserfläche 40 mm x 52 mm und die maximale Laserleistung 2,4 kW betragen.

Meßwerte

[0024] Gemessen wurde die Oberflächenrauheit gemäß DIN ISO 4287, ASME B46.1 mittels einer MarSurf M300 der Mahr GmbH, Göttingen über ein Tastschnittverfahren mittels eines induktiven Kufentasters, die Erwärmung des Körpers in Abhängigkeit der eingesetzten Laserleistung sowie die Zugfestigkeit gemäß DIN ISO 527 mit einer Vorkraft von 5N, einer Geschwindigkeit des Zugmoduls von 1 mm/min und einer Prüfgeschwindigkeit von 50 mm/min mittels einer ZO20 TN, 20KN der Firma ZwickRoell GmbH & Co KG, Ulm.

Ergebnisse

[0025] Die Messung der Oberflächenrauheit vor und nach der NIR-Behandlung der Testkörper mit ergab das in Tabelle 1 dargestellte Ergebnis:

	Vor NIR	Nach NIR
Maximale Rautiefe [μm]	36,7-46,8	1,2-1,4
Mittlere Rautiefe [μm]	42,3	0,56

[0026] Es zeigt sich deutlich, dass Rauigkeit der Körperwände aufgrund der NIR-Bestrahlung abgenommen hat, da die hier wulstartig aneinanderliegenden Schichten aufgeschmolzen und damit geglättet wurden. Diese Glättung führt auch zu einer Änderung der optischen Eigenschaften des Körpers, insbesondere wird dieser in den NIR-behandelten Bereichen im sichtbaren Licht durchsichtig. Dies zeigt die Schemazeichnung gemäß **Fig. 1**, die die Zustände des Körpers gemäß dem Stand der Technik, bzw. vor einer Bestrahlung mit (N)IR-Licht und rechts davon nach einer erfindungsgemäßen Behandlung wiedergibt und bei denen Laserspots mit einem Durchmesser von je 2,5 mm auf dem plättchenförmigen Körper erzeugt wurden. Die angedeuteten Randbereiche 4 sind links noch mit Schichtgrenzen dargestellt, rechts geglättet gemäß der Erfindung, bzw. als Oberflächenrauheit über die Laserspots.

[0027] Die Messung der Temperatur von Testkörpern (TK) mit einem LaB_6 -Anteil von 0,01 bzw. 0,05 Gew.-% in Abhängigkeit der Leistungsdichte des NIR-Lasers gibt die folgende Tabelle 2 wider.

Leistungsdichte [W/mm ²]	PLA	TK 0,01	TK 0,05
0,2 (0,32)	25	40,2	166
0,3 (0,46)	26	83,3	250
0,4 (0,47)	30	133	260
0,5 (0,48)	32	164	280
0,6	34	195	

[0028] Die Werte in Klammern in der ersten Spalte beziehen sich auf den Testkörper TK 0,05. Es zeigt sich auch hier deutlich, dass die erfindungsgemäße Zugabe von nanopartikulärem LaB₆ auch schon bei geringen Gewichtsanteilen zu einer deutlichen Temperaturerhöhung der Testkörper bei geringer Laserleistung führen und damit den von der Erfindung gewünschten Effekt des gezielten An- bzw. Aufschmelzens zur Verbesserung der Materialeigenschaften des Körpers erreichen.

[0029] Die Ergebnisse der Messung der Zugfestigkeit gibt **Fig. 2** wieder. Gut zu erkennen ist, dass die oben dargestellten Körper aus PLA bereits bei einer Dehnung von 0,7 % bis maximal 0,8% zerstört werden, was einer Spannung von rund 24 MPa entspricht. Demgegenüber werden die darunter dargestellten Testkörper erst bei Dehnungen um 2 % zerstört, was einer Spannung von rund 40 MPa entspricht.

[0030] Mit sehr großem Vorteil führt die Beimischung eines IR-Absorbers wie LaB₆ zu dem Matrixkunststoff und die entsprechende erfindungsgemäße thermische Behandlung der aus dem Kunststoff über das 3D-Druckverfahren hergestellten oder dabei entstehenden Körper zu einer sehr deutlichen Verbesserung der Materialeigenschaften dieser Körper, insbesondere in z-Richtung, jedoch auch hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften. In vielen Anwendungsfällen ist auch diese letzte Verbesserung von großer Bedeutung, da so im sichtbaren Licht durchsichtige oder zumindest weniger opaque Körper herstellbar sind.

Bezugszeichenliste

- 1 Testkörper
- 2 Schichtgrenzen
- 3 Laserspot
- 4 Rand

Patentansprüche

1. Kunststoffzusammensetzung für den 3D-Druck aufweisend ein im Infrarot allenfalls unwesentlich absorbierenden, extrudierbaren Kunststoff als Matrix mit einem Anteil von 0,005 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% an nanopartikulärem LaB₆ mit einem Partikeldurchmesser von weniger als 200 nm.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei der der Kunststoff gewählt ist aus der Gruppe gebildet durch Polylactid, Polyethylen, Polypropylen, ABS, PETG, PA-6, PA-12 PUR, geeignete thermoplastische Elastomere ist und/oder das nanopartikuläre LaB₆ homogen oder inhomogen in der Matrix verteilt ist, insbesondere dass der Kunststoff ein Polylactid ist, vorzugsweise ein strangförmig ausgebildetes Polylactid ist, wobei das LaB₆ radial einwärts einen geringeren Gewichtsanteil an der Zusammensetzung als radial auswärts aufweist.

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, bei der das LaB₆ schichtförmig auf dem strangförmigen Polylactid ausgebildet ist.

4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, bei der der Gewichtsanteil LaB₆ zwischen 0,01 Gew.-% und 1,0 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 Gew.-% und 0,5 Gew.-% beträgt.

5. Verfahren zum 3D-Druck eines Körpers aus einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die aufgeschmolzene Zusammensetzung schichtweise zu einem Körper gefügt wird, wobei eine IR-Quelle den entstehenden Körper während des Auftragens und/oder den entstandenen Körper mit einer Wellenlänge von 780 nm bis 3.000 nm bestrahlt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, bei dem die IR-Quelle mit einer die Zusammensetzung auftragenden Düse mitbewegt wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 oder 6, bei dem die Bestrahlungsdauer und die Bestrahlungsleistung der IR-Quelle in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil des LaB_6 verändert wird.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, bei dem die IR-Quelle eine NIR- und/oder eine IR-A- und/oder eine IR-B-Quelle ist.
9. Körper aufweisend eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.
10. Körper gemäß Anspruch 9, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

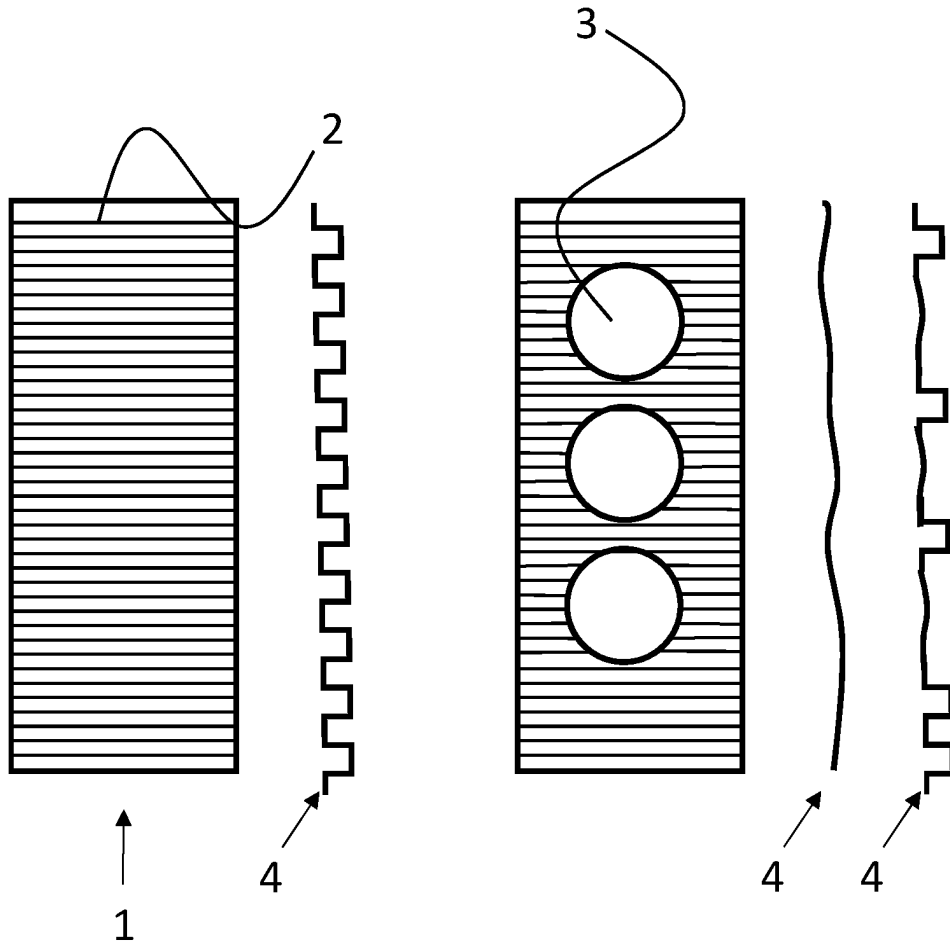


Fig. 1

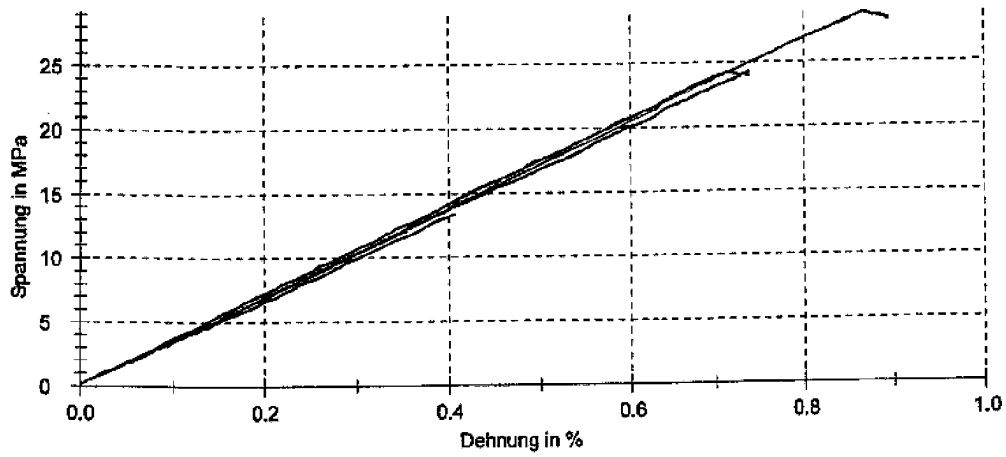
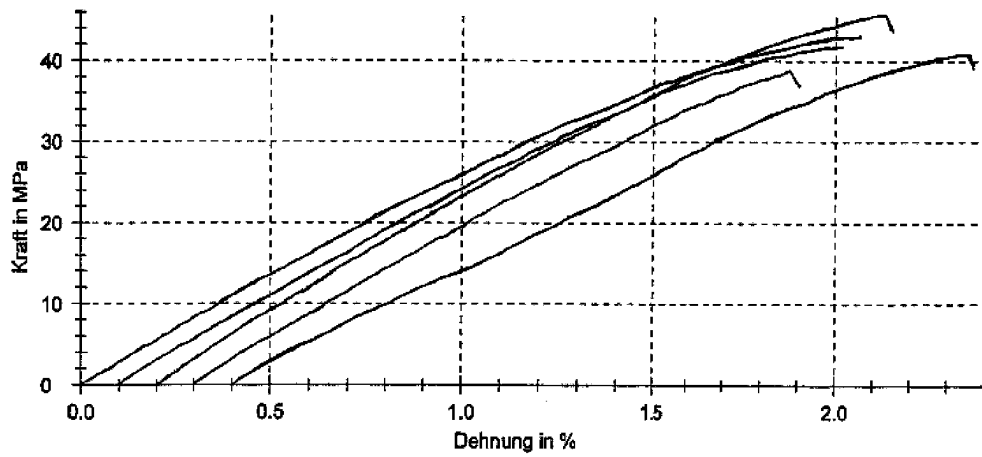


Fig. 2