



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2021 106 369.8**

(22) Anmeldetag: **16.03.2021**

(43) Offenlegungstag: **22.09.2022**

(51) Int Cl.: **C08L 83/04** (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

B29C 64/165 (2017.01)

B33Y 70/00 (2020.01)

(71) Anmelder:
Universität Rostock, 18055 Rostock, DE

(74) Vertreter:
**Gulde & Partner Patent- und
Rechtsanwaltskanzlei mbB, 10179 Berlin, DE**

(72) Erfinder:
**Kröger, Justin Jannis, 18057 Rostock, DE; Harloff,
Jörg, Dr., 18225 Kühlungsborn, DE; Schulz, Axel,
Prof. Dr., 18059 Rostock, DE; Seitz, Hermann,
Prof. Dr., 18055 Rostock, DE; Polley, Christian,
18055 Rostock, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	5 527 873	A
WO	2016/ 044 547	A1

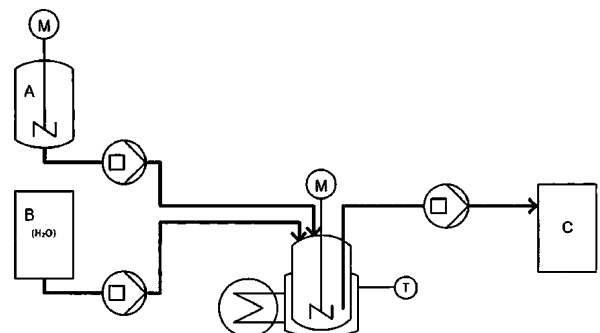
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Pulverbett-3D-Druckverfahren zur Herstellung elastischer Formkörper aus Siliconen und für das Verfahren geeignetes Siliconharz-haltiges Pulver**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Pulverbett-3D-Druckverfahren zur Herstellung elastischer Formkörper aus Siliconen und ein für das Verfahren geeignetes Siliconharz-haltiges Pulver. Das Verfahren umfasst die Schritte:

- Schichtweises Ausstreichen eines Pulvers in einer Pulverbett-3D-Apparatur, wobei das Pulver ein Siliconharz der Formel (I) wie in der Beschreibung angegeben enthält;
- Auftragen einer Vernetzerlösung auf der Schicht aus Schritt a) entsprechend einer Druckvorlage für den elastischen Formkörper, wobei die Vernetzerlösung einen Hydro-silylierungs-Katalysator und ein Siliconöl der allgemeinen Formel (II) wie in der Beschreibung angegeben umfasst;
- Wiederholen der Schritte a) und b) entsprechend der Druckvorlage für den elastischen Formkörper; und
- Entfernen des nicht vernetzten Pulvers.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Pulverbett-3D-Druckverfahren zur Herstellung elastischer Formkörper aus Siliconen und ein für das Verfahren geeignetes Siliconharz-haltiges Pulver.

Technologischer Hintergrund

[0002] 3D-Druck, auch als additive Fertigung bekannt, ist ein Fertigungsverfahren bei dem Material Schicht für Schicht aufgetragen und so dreidimensionale Gegenstände (Werkstücke) erzeugt werden. Dabei erfolgt der schichtweise Aufbau computergesteuert aus einem oder mehreren flüssigen oder festen Werkstoffen nach vorgegebenen Maßen und Formen. Typische Werkstoffe für das 3D-Drucken sind Kunststoffe, Kunstharze, Keramik und Metalle.

[0003] Beim 3D-Druck nach der Variante des Pulverbett-3D-Druckverfahrens (auch als Binder-Jetting-Verfahren bezeichnet) wird ein pulverförmiges Ausgangsmaterial an ausgewählten Stellen mit einem Binder verklebt, um so Werkstücke zu erzeugen. Das Pulverbett-3D-Druckverfahren wird derzeit vornehmlich für den schnellen Druck von unelastischen Objekten eingesetzt.

[0004] Der 3D-Druck von elastischen Werkstoffen auf Basis von Siliconen ist bisher nur in sehr beschränktem Maße möglich. US 2016/0263827 A1 beschreibt ein Verfahren, bei welchem ein Vernetzungskatalysator in ein Bad aus flüssigem Silicon über eine im dreidimensionalen Raum bewegliche Dosiernadel zugefügt wird und zu einer örtlichen Vernetzung führt. Das vernetzte Bauteil wird anschließend mechanisch aus dem Bad entfernt und aufbereitet. Dieses Verfahren ist auf weiche Silicone mit Shore A kleiner 50 beschränkt und erlaubt nicht den Aufbau aus mehreren Materialien.

[0005] WO 2017/040874 A1 beschreibt ein Verfahren, bei dem Silicon aus einer Düse extrudiert wird, die im dreidimensionalen Raum bewegt wird. Das Silicon kann dabei thermisch vernetzt werden. Das Extrusionsverfahren eignet sich jedoch nur für sehr einfache Geometrien.

[0006] Ein Verfahren zum 3D-Druck von Siliconen nach dem sogenannten „Drop-on-demand“ Prozess (DOD-Prozess) beschreibt die WO 2016/071241 A1. Beim Drop-on-Demand-Drucken wird das pastöse Silicon-Material in Form von Tröpfchen aus einem Dosierventil ausgestoßen. Dieses Verfahren ist für den Druck eines Silicon-Materials und ggf. Stützmaterials geeignet. WO 2017/089496 A1 betrifft hochviskose vernetzbare Siliconkautschuk-Zusammensetzungen, deren Eigenschaften die Herstellung von elastomeren Formkörpern nach dem DOD-Prozess ermöglichen. Der DOD-Prozess ist allerdings technisch sehr aufwendig und die Fertigungsgeschwindigkeit ist vergleichsweise gering, sodass eine breite industrielle Anwendung derzeit nicht gegeben ist.

[0007] Pulverbett-3D-Druckverfahren für Werkstücke aus elastischen Siliconen sind bisher nicht entwickelt worden.

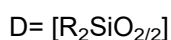
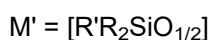
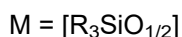
Zusammenfassung der Erfindung

[0008] Die Erfindung betrifft den erstmaligen Einsatz des Pulverbett-3D-Druckverfahrens zur Herstellung elastischer Formkörper aus Siliconen und umfasst die Schritte:

a) Schichtweises Ausstreichen eines Pulvers in einer Pulverbett-3D-Apparatur, wobei das Pulver ein Siliconharz der Formel (I) enthält:



mit



wobei jedes R unabhängig voneinander für C1-C10 Alkoxy, C1-C10 Alkyl C6-C10 Aryl oder Hydroxy steht und

R' = H ist

und wobei für die Indizes gilt

y = 1 bis 10 (vorzugsweise 1 bis 5)

z = 1 bis 10 (vorzugsweise 1 bis 5)

a = 0 bis 10 (vorzugsweise 0 bis 5)

b = 0 bis 40 (vorzugsweise 0 bis 20)

c = 4 bis 50 (vorzugsweise 4 bis 20)

$40 \geq a + b + c \geq 9$

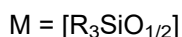
$z/y = 0,6$ bis $0,8$ und

$(z+y)/(a+b+c) = 0,5$ bis $1,1$ (vorzugsweise $0,6$ bis $1,0$);

b) Auftragen einer Vernetzerlösung auf der Schicht aus Schritt a) entsprechend einer Druckvorlage für den elastischen Formkörper, wobei die Vernetzerlösung einen Hydrosilylierungs-Katalysator und ein Siliconöl der allgemeinen Formel (II) umfasst:



mit



wobei jedes R unabhängig voneinander für C1-C10 Alkyl oder C6-C10 Aryl steht und

R' für Vinyl steht

und wobei für die Indizes gilt

a = 0 bis 2

b = 0 bis 2 (insbesondere b = 2)

c = 20 bis 500 (insbesondere 50 bis 250)

d = 0 bis 20 (insbesondere d = 0)

a + b = 2 und

b + d \geq 2;

c) Wiederholen der Schritte a) und b) entsprechend der Druckvorlage für den elastischen Formkörper; und

d) Entfernen des nicht vernetzten Pulvers.

[0009] Der aus Schritt d) erhaltene Formkörper kann anschließend mit der in Schritt b) beschriebenen Vernetzerlösung nachbehandelt werden.

[0010] In dem Pulverbett-3D-Druckverfahren werden demnach mit einem speziell hergestellten pulverförmigen Siliconharz in Kombination mit einer Vernetzerlösung elastische Objekte gedruckt. Das Pulverbett-3D-Druckverfahren hat sich bislang nur für den schnellen Druck von unelastischen Objekten ausgezeichnet. Mittels der Erfindung lassen sich erstmals auch größere elastische Objekte schnell und kostengünstig herzustellen. Das Verfahren ist auf Industriedruckern anwendbar und ermöglicht damit den Druck von Objekten im Metermaßstab. Auch werden reine Silicone verwendet. Es sind also beispielsweise keine photolytischen Funktionalitäten im Silicon zur Vernetzung erforderlich, wie es bei allen stereolithographischen Verfahren der Fall ist. Damit sind die Eigenschaften des Silicons vollständig in den gedruckten Objekten wiederzufinden.

[0011] Beim Druck wird eine Schicht des Siliconharzes in einem Pulverbett ausgestrichen und mit der Vernetzerlösung, die ortsselektiv in xy-Ebenen mit einem beheizbarem Einzeltropfen- oder Multijet-System aufgetragen wird, ausgehärtet. Die Vernetzerlösung kann also aus einem oder mehreren Einzeltropfen oder über Multijetdruckköpfe in xy-Ebene ortsselektiv eingetragen werden. Mittels des Multijet-Systems kann eine deutlich höhere Produktivität als mit dem Einzeltropfen-System erzielt werden. Im Anschluss wird das Pulverbett in der z-Ebene abgesenkt, eine weitere Schicht des Pulvers über der vorherigen aufgetragen und erneut mit der Vernetzerlösung an bestimmten Punkten quervernetzt. Dieses Prozedere wird Schicht für Schicht bis

zum fertigen Objekt wiederholt. Das nicht vernetzte Siliconharz fungiert als Stützstruktur, somit muss keine zusätzliche Stützmatrix verdruckt werden. Nach Ende des Druckprozesses kann das nicht vernetzte Siliconharzpulver einfach mit Druckluft entfernt werden. Dieses abgetrennte Pulver kann vollständig für Folgedrucke recycelt werden. Zuletzt kann die Oberfläche des elastischen Formkörpers mit der Vernetzerlösung mittels einer Tauchung/Tauchverfahren, Bepinselung oder Infiltration nachbehandelt und damit geglättet bzw. gestärkt werden. Eine Glättung der Oberfläche kann auch durch die Nachbehandlung mit einem organischen Lösungsmittel wie Toluol oder Xylol geschehen. Auch eine finale thermische Nachbehandlung kann den gedruckten Formkörper weiter stärken und mögliche zurückgebliebenen flüchtige Komponenten wie Lösungsmittel entfernen.

[0012] Vorzugsweise steht im Siliconharz der Formel (I) R für Methyl und/oder Ethoxy und/oder Hydroxy. Das Pulver mit dem Siliconharz der Formel (I) hat vorzugsweise einen mittleren Partikeldurchmesser D50 im Bereich von 5 bis 250 µm. Die Partikelgrößenbestimmung erfolgt durch Messung der Winkelabhängigkeit der Intensität von gestreutem Licht eines Laserstrahls, der eine dispergierte Partikelprobe durchdringt (Messung nach ISO13320 (2009)).

[0013] Vorzugsweise werden ein oder mehrere der Indices des Siliconharz der Formel (I) wie folgt festgelegt: $y = 1$ bis 5, $z = 1$ bis 5, $a = 0$ bis 5 $b = 0$ bis 20, $c = 4$ bis 20 und $(z+y)/(a+b+c) = 0,6$ bis 1,0. Besonders bevorzugt liegen alle Indices in den genannten bevorzugten Grenzen.

[0014] Mittels des Sprühtrocknungsverfahrens können die Fließeigenschaften für das Verfahren optimiert werden. Dazu wird das Siliconharz in einem organischen Lösungsmittel wie Ethylacetat oder Ethanol gelöst. Die 8 bis 70 %ige Siliconharz-Lösung wird mit einer Fließgeschwindigkeit von 5 bis 30 mL/min eingetragen und mittels eines N₂-Flow von 300 bis 700 L/h versprüht. Die Inlet-Temperatur wird zwischen 90 und 180 °C und die Durchflussrate des Aspirators wird zwischen 20 und 35 m³/h eingestellt. Dadurch werden Outlet-Temperaturen zwischen ungefähr 40 bis 90 °C erzielt. Durch das erhaltene feine Pulver, bestehend aus sphärischen Partikeln, werden die rheologischen Eigenschaften des Harzes deutlich verbessert. Dies führt zu verbesserten Ausstreichereigenschaften und damit zu einem gleichmäßigen und feinen Pulverbett, wodurch glatte Konturen und sehr hohe Auflösungen erzielt werden können. Die Vernetzerlösung enthält neben dem Siliconöl (vorzugsweise 80 - 95 Gew.% der Lösung), dem Katalysator (vorzugsweise 50 - 500 ppm) ein unpolares Lösungsmittel (vorzugsweise 5-20 Gew.% der Lösung). Das Lösungsmittel ist beispielsweise Toluol oder Xylol. Die Vernetzerlösung setzte sich beispielsweise zu 90,0 % aus den Siliconölen mit endständigen Vinylgruppen, 150 ppm aus dem Karstedt-Katalysator und 9,95 % aus einem unpolaren Lösungsmittel wie z.B. Toluol oder Xylol zusammen.

[0015] Ferner ist bevorzugt, wenn im Siliconöl der Formel (II) R für Methyl steht. Das Siliconöl der Formel (II) kann ferner eine mittlere Molmasse im Bereich von 3000 bis 30000 g/mol aufweisen. Je nach Molekulargewicht bzw. Kettenlänge des verwendeten Siliconöls können bei den Vernetzungsprodukten verschiedene Elastizitäten eingestellt werden. Bevorzugt ist ferner, wenn im Siliconöl der Formel (II) $d = 0$ und $b = 2$ ist. Ergänzend oder alternativ hierzu ist im Siliconöl der Formel (II) $c = 50$ bis 250.

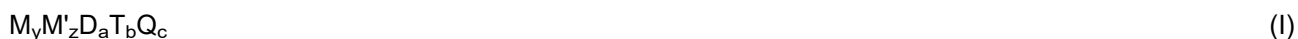
[0016] Der Hydrosilylierungs-Katalysator ist vorzugsweise 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxanplatin (Karstedt-Katalysator).

[0017] In dem sich wiederholenden Schritt a) können Pulver mit unterschiedlicher Zusammensetzung eingesetzt werden. Alternativ oder ergänzend können in dem sich wiederholenden Schritt b) Vernetzerlösungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung eingesetzt werden. Auf diese Weise lassen sich demnach auch Formkörper mit anisotropen Materialeigenschaften im 3D-Druckverfahren herstellen. Zum Beispiel können verschiedene Vernetzerlösungen, die aus Siliconölen mit verschiedenen Kettenlängen bestehen, eingesetzt werden und damit Körper mit verschiedenen Elastizitäten (anisotrope Materialeigenschaften) gedruckt werden. Auch sind beispielsweise, durch den Eintrag von Farbstoffen (wie Farbpigmenten wie beispielsweise Eisenoxid) in die Vernetzerlösung, mehrfarbige Objekte herstellbar. Die beiden genannten Beispiele lassen sich am besten durch den Einsatz mehrere Jetting-Systems umsetzen. Ebenso ist denkbar, durch Zusatz leitender und halbleitender Additive, zum Beispiel von Nanopartikeln aus Graphit, leitend- und halbleitend-flexible Körper zu erzeugen. So wird beispielsweise der Druck von Leiterbahnen innerhalb eines komplett flexiblen Objektes ermöglicht. Das in dem Verfahren eingesetzte Pulver kann neben dem Siliconharz demnach weitere Komponenten, wie Farbstoffe, Leitpartikel oder Füllstoffe (wie pyrogene Kieselsäure, zur Stärkung der mechanischen Eigenschaften) aufweisen. Der Anteil des Siliconharzes ist vorzugsweise > 80 Gew.%, insbesondere > 90 Gew.% am Pulver. Alternativ oder ergänzend können auch der Vernetzerlösung weitere Komponenten, wie beispielsweise Farbstoffe, leitfähige oder halbleitende Stoffe, zugesetzt werden. Diese Kompo-

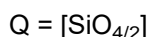
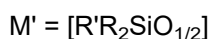
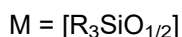
ponenten liegen insbesondere in Lösung oder als Dispersion in der Vernetzerlösung vor. Der Anteil der Komponenten an der Vernetzerlösung ist vorzugsweise < 10 Gew.%, insbesondere < 5 Gew.%.

[0018] Für das Verfahren ergeben sich eine Vielzahl von Anwendungsbereichen. Diese erstrecken sich über das Gesundheitswesen, über die Sportbranche und den Consumer-Bereich bis hin zu technischen Bereichen, wie Maschinenbau und Fahrzeugbau. Das Verfahren kann sowohl zur Herstellung von Prototypen als auch zur Serienfertigung speziell von individualisierten Endprodukten eingesetzt werden. Das Verfahren eignet sich im industriellen Einsatz zum Druck von elastischen Objekten, weil es kostengünstig und vergleichsweise schnell ist.

[0019] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Pulver, das ein Siliconharz der Formel (I) enthält:



mit



wobei jedes R unabhängig voneinander für C1-C10 Alkoxy, C1-C10 Alkyl, C6-C10 Aryl oder Hydroxy steht und

R' = H ist

und wobei für die Indizes gilt

y = 1 bis 10 (vorzugsweise 1 bis 5)

z = 1 bis 10 (vorzugsweise 1 bis 5)

a = 0 bis 10 (vorzugsweise 0 bis 5)

b = 0 bis 40 (vorzugsweise 0 bis 20)

c = 4 bis 50 (vorzugsweise 4 bis 20)

$40 \geq a + b + c \geq 9$

$z/y = 0,6$ bis $0,8$ und

$(z+y)/(a+b+c) = 0,5$ bis $1,1$ (vorzugsweise $0,6$ bis $1,0$).

[0020] Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen und der nachfolgenden Beschreibung.

Figurenliste

[0021] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen und einer dazugehörigen Zeichnung näher erläutert. Die einzige Figur zeigt:

Fig. 1 eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Herstellung der erfindungsgemäßen Siliconharze der Formel (I).

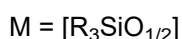
Detaillierte Beschreibung der Erfindung

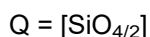
[0022] Nachfolgend wird ein Pulverbett-3D-Druckverfahren zur Herstellung elastischer Formkörper aus Siliconen näher beschrieben. Das Verfahren umfasst die Schritte:

a) Schichtweises Ausstreichen eines Pulvers in einer Pulverbett-3D-Apparatur, wobei das Pulver ein Siliconharz der Formel (I) enthält:



mit





wobei jedes R unabhängig voneinander für C1-C10 Alkoxy (insbesondere Ethoxy), C1-C10 Alkyl (insbesondere Methyl), C6-C10 Aryl (insbesondere Phenyl) oder Hydroxy steht und

R' = H ist

und wobei für die Indizes gilt

y = 1 bis 10 (vorzugsweise 1 bis 5)

z = 1 bis 10 (vorzugsweise 1 bis 5)

a = 0 bis 10 (vorzugsweise 0 bis 5)

b = 0 bis 40 (vorzugsweise 0 bis 20)

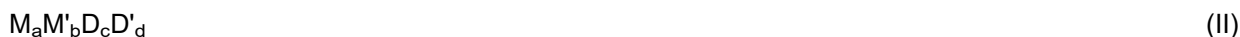
c = 4 bis 50 (vorzugsweise 4 bis 20)

$40 \geq a + b + c \geq 9$

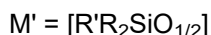
$z/y = 0,6$ bis $0,8$ und

$(z+y)/(a+b+c) = 0,5$ bis $1,1$ (vorzugsweise $0,6$ bis $1,0$);

b) Auftragen einer Vernetzerlösung auf der Schicht aus Schritt a) entsprechend einer Druckvorlage für den elastischen Formkörper, wobei die Vernetzerlösung einen Hydrosilylierungs-Katalysator und ein Siliconöl der allgemeinen Formel (II) umfasst:



mit



wobei jedes R unabhängig voneinander für C1-C10 Alkyl oder C6-C10 Aryl (insbesondere Methyl) steht und

R' für Vinyl steht

und wobei für die Indizes gilt

a = 0 bis 2

b = 0 bis 2 (insbesondere b = 2)

c = 20 bis 500 (insbesondere 50 bis 250)

d = 0 bis 20 (insbesondere d = 0)

a + b = 2 und

b + d \geq 2;

c) Wiederholen der Schritte a) und b) entsprechend der Druckvorlage für den elastischen Formkörper; und

d) Entfernen des nicht vernetzten Pulvers.

[0023] Der aus Schritt d) erhaltene Formkörper kann anschließend mit der in Schritt b) beschriebenen Vernetzerlösung nachbehandelt werden.

[0024] Die im Schritt b) und gegebenenfalls bei der Nachbehandlung verwendeten Siliconöle sind kommerziell erhältlich (z.B. bei Gelest, Inc. unter dem Handelsnamen DMS-V22) oder über übliche Verfahren der Siliconchemie zugänglich.

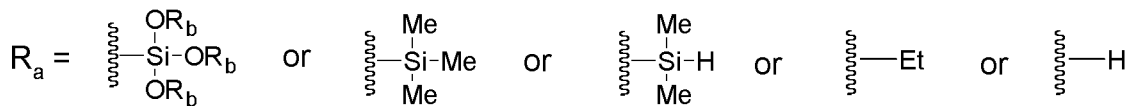
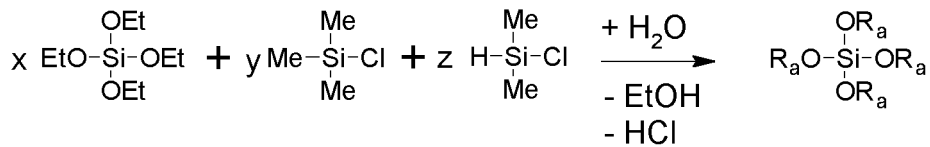
A. Herstellung der Siliconharze

[0025] Die Siliconharze mit Hydridfunktionen aus Schritt a) lassen sich analog zu bekannten Syntheseverfahren von Siliconharzen, wie nachfolgend dargestellt, herstellen. Alternativ ist eine Synthese über Disiloxane

wie Tetramethyldisiloxan und Hexamethyldisiloxan mit einem Säurekatalysator denkbar (vgl. US 5,391,673 A). Auch eine Funktionalisierung von MQ-Siliconharze mit Hydridofunktionen ist möglich (vgl. US 5,527,873 A).

A.1 Allgemeine Synthesevorschrift

[0026] Die Synthese kann in an sich bekannter Weise über eine Hydrolyse-Kondensations-Reaktion erfolgen. Dazu werden reaktive Silane mit 2 bis 4 C1-C10 Alkoxygruppen (Komponente A), wie beispielsweise Tetraethoxysilan $\text{Si}(\text{OEt})_4$, Chlorsilane mit 3 C1-C10 Alkyl- beziehungsweise C6-C10 Arylgruppen (Komponente B), wie beispielsweise Trimethylchlorsilan Me_3SiCl , und Hydridochlorsilane mit 2 C1-C10 Alkyl- beziehungsweise C6-C10 Arylgruppen (Komponente C), wie beispielsweise Dimethylchlorsilan HMe_2SiCl , nach folgendem Schema miteinander umgesetzt:



[0027] R_b stellt dabei eine Variation an verschiedenen Resten dar, die sich aus den eingesetzten Edukten und ihren Kondensationsprodukten ergibt. Im obigen Beispiel umfasst dies Ethylgruppen oder weitere Siliconbausteine wie z.B. $-\text{Si}(\text{OEt})_2-\text{OSi}(\text{OH})(\text{OSiMe}_3)_2$.

[0028] Für die Synthese werden Verhältnisse von $z/y = 0,6$ bis $0,8$ (beispielsweise $z/y = 0,77$) und $(z+y)/x = 0,5$ bis $1,1$ (vorzugsweise $0,6$ bis $1,0$) (beispielsweise $(z+y)/x = 0,99$) vorgegeben.

[0029] Zum Beispiel wurde ein Gemisch aus den drei Silanen ($V = \text{ca. } 20 \text{ mL}$) und 140 mL Essigsäureethylester in einen Reaktor mit einer Flussrate von 20 mL/min überführt. Außerdem wurden $20 \text{ mL H}_2\text{O}$ mit einer Flussrate von $2,5 \text{ mL/min}$ hinzugegeben (Flussratenverhältnis von Silangemisch zu Wasser im $8:1$ Verhältnis). Das Reaktionsgemisch wurde auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert und mit einem KPG-Rührer (Glasflügelrührer) stark durchmischt. Mit $22,5 \text{ mL/min}$ wurde das Reaktionsprodukt kontinuierlich aus dem Reaktionskolben (Reaktor) abgeführt. Dabei betrug die ungefähre Verweilzeit $2,5 \text{ min}$. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser (viertel mit je 50 mL) gewaschen, um die entstandenen Säuren (HCl und auch in geringen Mengen Essigsäure) zu entfernen. Anschließend wurde das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer und Vakuumtrocknung entfernt. Es wurden Ausbeuten von über 90% erzielt.

[0030] Fig. 1 zeigt die schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. Im Behälter A befindet sich ein durch den Rührmotor M in Bewegung gehaltenes Gemisch der drei Komponenten A, B und C. Im Behälter B befindet sich Wasser. Über Pumpleitungen werden beide Komponenten synchron in einen Reaktor mit einer Temperatureinheit T gepumpt und mit einem weiteren Rührmotor M in Bewegung gehalten. Das erhaltene Siliconharz wird kontinuierlich in einen weiteren Behälter C überführt.

[0031] Eigenschaften des Harzes, wie Erweichungspunkt oder Elastizität nach der Quervernetzung, lassen sich zum Beispiel durch Variation der Mischungsverhältnisse der Komponenten A bis C in den angegebenen Grenzen oder durch Variation der Reaktionsparameter z.B. über die Temperatur, Durchmischung, Konzentrationen (wie Lösungsmittelmenge) oder die Fließraten erzielen. Ferner können auch die Substituenten der eingesetzten Silane variiert werden. So ist es zum Beispiel auch möglich, als Komponente C ein Gemisch aus verschiedenen Dialkylchlorhydridosilanen oder als Komponente B ein Gemisch unterschiedlicher Trialkylchlorsilane einzusetzen. Anstelle des Tetraethoxysilans (Komponente A) lassen sich auch andere Tetraalkoxysilane verwenden. Auch können anstelle von 4 Alkoxygruppen in Komponente A 1 oder 2 andere Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe umfassend C1-C10 Alkyl und C6-C10 Aryl vorhanden sein.

[0032] Besondere Merkmale/Eigenschaften der hergestellten Harze sind, dass diese sehr gut in organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol, aber auch gut in Ethanol löslich sind. Zudem wurden mittlere Molmassen von ungefähr 750 bis 5000 g/mol und eine Molmassenverteilung (PDI) von ungefähr 1,1 bis 6,0 mit einer GPC bestimmt. Außerdem wurde bei der Synthese ein Hydridofunktionsanteil von 15 bis 20 % im Verhältnis zu den Methylgruppen erzielt, welches mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt wurde. Dieses Verhältnis hat sich in Vernetzungstests als besonders zielführend erwiesen. Auch wurden durch $^{29}\text{Si(IG)}$ -NMR-Spektroskopie die Anteile der funktionellen Einheiten und damit die M/M' - sowie $(M+M')/(D+T+Q)$ - bzw. $(M+M')/(T+Q)$ -Verhältnisse der Siliconharze bestimmt.

Beispiel A1

[0033] Das Silan-Lösungsmittel-Gemisch (SLG), bestehend aus 140 mL Ethylacetat, 36,19 g (173,7 mmol) Tetraethoxysilan (TEOS), 7,80 g (71,80 mmol) Trimethylchlorsilan (TMCS) und 4,57 g (48,34 mmol) Dimethylchlorsilan (DMCS), wurde in einem Erlenmeyerkolben mit einem Rührfisch gut durchmischt. Somit wurde ein DMCS/TMCS-Verhältnis von 0,67 und ein $(\text{DMCS}+\text{TMCS})/\text{TEOS}$ -Verhältnis von 0,69 eingesetzt. In einem 500 mL-Dreihalskolben, der auf 60 °C temperiert und mit einem KPG-Rührer (Flügelrührer) sowie einem Dimroth-Kühler versehen wurde, wurde das SLG und deionisiertes Wasser mittels Peristaltikpumpen eingetragen. Für das SLG wurde eine Fließrate von 10 mL/min und für das deionisierte Wasser wurde eine Fließrate von 1,25 mL/min gewählt. 5 min nach dem Beginn des gleichzeitigen Eintrages von Wasser und SLG wurde die Reaktionslösung mit einer dritten Peristaltikpumpen mit einer Fließrate von 11,25 mL/min in ein Auffanggefäß überführt. Zeitgleich wurden die Peristaltikpumpen des SLG und Wassers abgeschaltet, als das SLG leer war. In einem Scheidetrichter wurde die Reaktionslösung aus dem Auffanggefäß fünfmal mit ca. 40 mL deionisierte Wasser gewaschen, um die entstandenen Säuren (Salzsäure und Spuren von Essigsäure) zu entfernen. Anschließend wurde das Lösungsmittel mittels eines Rotationsverdampfers entfernt und im Vakuum bis zur Trockne eingengt.

[0034] Durch eine ATR-IR-Messung wurden bei 2140 cm^{-1} die charakteristische Si-H-Schwingung und bei 2900 und 2960 cm^{-1} die zwei C-H-Schwingungen ermittelt. Zusätzlich wurde eine sehr breite Bande der Si-OH-Gruppen sowie des Wassers, welches sich von 3100 bis 3700 cm^{-1} erstreckte, erkannt. Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurden die Signale der Hydrido- (5,05 ppm in C_6D_6) und Methyl-Gruppen (0,77 bis 0,00 ppm in C_6D_6) integriert, wodurch ein Verhältnis von 0,18 zu 3 der Hydrido- zu den Methyl-Gruppen bestimmt wurde. Anhand von der $^{29}\text{Si(IG)}$ -NMR-Spektroskopie wurden die funktionellen Einheiten, wie in Formel (I) beschrieben, den Signalen zugeordnet: M-Einheiten 12,4 ppm, M'-Einheiten -1,6 ppm, T-Einheiten -100,5 ppm und Q-Einheiten -109,1 ppm. Ein Signal der D-Einheiten konnten nicht bestimmt werden. Zudem wurde über Integration der Signale ein M/M' -Verhältnis von 0,7 und ein $(M+M')/(T+Q)$ -Verhältnis von 0,7 bestimmt. Durch die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) wurden die mittleren Molmassen M_n („Anzahl-Mittelwert“) = 799 g/mol und M_w („Gewichts-Mittelwert“) = 1048 g/mol sowie eine Molmassenverteilung (PDI) von 1,31 ermittelt. Das Siliconharz besaß einen Erweichungspunkt von 94,7 bis 111,1 °C.

Beispiel A2

[0035] Es wurde der gleiche Aufbau wie in Beispiel 1 verwendet. Das SLG bestand aus 140 mL Ethylacetat, 13,90 g (66,74 mmol) TEOS, 3,66 g (33,69 mmol) TMCS und 2,16 g (22,87 mmol) DMCS. Somit wurde ein DMCS/TMCS-Verhältnis von 0,69 und ein $(\text{DMCS}+\text{TMCS})/\text{TEOS}$ -Verhältnis von 0,86 eingesetzt. Für das SLG wurde eine Fließrate von 16,4 mL/min und für das deionisierte Wasser wurde eine Fließrate von 1,25 mL/min gewählt. 5 min nach dem Beginn des gleichzeitigen Eintrages von Wasser und SLG wurde die Peristaltikpumpen für den Austrag der Reaktionslösung mit einer Fließrate von 10,25 mL/min in ein Auffanggefäß überführt. Als das SLG leer war, wurde die Peristaltikpumpen des SLG und Wassers abgeschaltet. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1.

[0036] Bei einer ATR-IR-Messung wurden für die Hydrido-, Methyl- und Hydroxy-Gruppen sowie Wasser Banden mit den gleichen Wellenzahlen wie bei Beispiel 1 bestimmt. Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurden die Signale der Hydrido- (5,03 ppm in C_6D_6) und Methyl-Gruppen (0,79 bis -0,14 ppm in C_6D_6) integriert, wodurch ein Verhältnis von 0,18 zu 3 der Hydrido- zu den Methyl-Gruppen bestimmt wurde. Anhand von der $^{29}\text{Si(IG)}$ -NMR-Spektroskopie wurden die funktionellen Einheiten, wie in Formel (I) beschrieben, den Signalen zugeordnet: M-Einheiten 12,3 ppm, M'-Einheiten -2,0 ppm, T-Einheiten -100,1 ppm und Q-Einheiten -107,6 ppm. Ein Signal der D-Einheiten konnten nicht bestimmt werden. Zudem wurde über Integration der Signale ein M/M' -Verhältnis von 0,7 und ein $(M+M')/(T+Q)$ -Verhältnis von 0,9 bestimmt. Durch die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) wurden die mittleren Molmassen M_n = 1543 g/mol und M_w = 2469 g/mol sowie ein PDI von 1,60 ermittelt. Das Siliconharz besaß einen Erweichungspunkt von 66,6 bis 86,3 °C.

Beispiel A3

[0037] Als Reaktionskolben wurde ein 500 mL-Dreihalskolben auf 60 °C temperiert und mit einem KPG-Rührer (Flügelrührer) sowie einem Dimroth-Kühler versehen. In diesen Reaktionskolben wurden 70 mL Ethylacetat vorgelegt. Anschließend wurden 6,10 g (29,26 mmol) TEOS, 1,86 g (17,07 mmol) TMCS, 1,21 g (12,82 mmol) DMCS und danach 10 g deionisiertes Wasser schnell hinzugegeben. Somit wurde ein DMCS/TMCS-Verhältnis von 0,75 und ein (DMCS+TMCS)/TEOS-Verhältnis von 1,02 eingesetzt. Die Reaktion wurde 2 min bei 60 °C und starker Durchmischung des KPG-Rührers gehalten und dann mit einem kalten Wasserbad auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Bei der Aufarbeitung wurde wie bei Beispiel 1 vorgegangen.

[0038] Bei einer ATR-IR-Messung wurden für die Hydrido-, Methyl- und Hydroxy-Gruppen sowie Wasser Banden mit den gleichen Wellenzahlen wie bei Beispiel 1 bestimmt. Mittles ¹H-NMR-Spektroskopie wurden die Signale der Hydrido- (5,04 ppm in C₆D₆) und Methyl-Gruppen (0,86 bis 0,01 ppm in C₆D₆) integriert, wodurch ein Verhältnis von 0,17 zu 3 der Hydrido- zu den Methyl-Gruppen bestimmt wurde. Anhand von der ²⁹Si(IG)-NMR-Spektroskopie wurden die funktionellen Einheiten, wie in Formel (I) beschrieben, den Signalen zugeordnet: M-Einheiten 12,4 ppm, M'-Einheiten -1,6 ppm, T-Einheiten -100,7 ppm und Q-Einheiten -109,6 ppm. Ein Signal der D-Einheiten konnten nicht bestimmt werden. Zudem wurde über Integration der Signale ein M/M'-Verhältnis von 0,8 und ein (M+M')/(T+Q)-Verhältnis von 0,9 bestimmt. Durch die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) wurden die mittleren Molmassen $M_n = 182$ g/mol und $M_w = 879$ g/mol sowie ein PDI von 4,83 ermittelt. Das Siliconharz besaß keinen Erweichungspunkt bis 270 °C.

B. Vernetzungsreaktion

[0039] Die Siliconharze der Formel (I) werden mit den Siliconölen der Formel (II) über eine platinkatalysierte Hydrosilylierungsreaktion vernetzt. Hydrosilylierungsreaktionen dieses Typs sind bekannt und die Reaktionsbedingungen können analog vorgegeben werden. Der Fachmann kann sich hierbei beispielsweise an US 5,684,112 A orientieren.

[0040] Konkret konnten in ersten Versuchen elastische Formkörper durch Vernetzung der hergestellten Siliconharze mit Siliconölen, die endständige Vinylgruppen aufwiesen, hergestellt werden. Neben dem Siliconölen enthielten die Vernetzerlösungen einen Karstedt-Katalysator (CAS 68478-92-2; Produktnummer SIP6830.3) und ein unpolares Lösungsmittel wie Toluol und Xylol. Die Vernetzung zur Erzeugung von Probenkörpern erfolgte in 30 bis 60 Sekunden bei 50 °C bis 70 °C. Zudem gelang auch bei Raumtemperatur der Druck von mehrschichtigen Formkörpern bei dem Eintrag der Vernetzerlösung in ein Pulverbett mittels eines Microdosiersystems. Die Elastizität konnte über die Kettenlänge der Siliconöle eingestellt werden. Dabei wurden Siliconöle mit der molaren Masse von 6.000 bis 28.000 g/mol eingesetzt.

[0041] Das pulverförmige Siliconharz wird Schicht für Schicht ausgestrichen und mittels der Vernetzerlösung verknüpft. Dadurch ergibt sich ein gegenüber bekannten Verfahren deutlich schnelleres und günstigeres Verfahren zum 3D-Druck von elastischen Objekten.

[0042] Das verwendete Siliconharz wurde mittels Sprühtrocknung in kleine (Durchmesser ca. 2 - 25 µm) sphärische Partikel überführt. Für die Sprühtrocknung wurde die Sprühtrocknungsanlage B-290 und Inert Loop B-295 von BÜCHI Labortechnik GmbH verwendet. Dabei wurden folgende Parameter gewählt: $T_{inlet} = 100 - 180$ °C, Produkt/Lösungsfördergeschwindigkeit = 5 bis 30 mL/min, Produktkonzentration der Ethylacetatlösung = 8 - 65 %, N_2 -Flow = 300 - 700 L/h, Aspirators = 20 - 35 m³/h. Dadurch wurden $T_{outlet} = 40 - 90$ °C erzielt. Dabei wurde angestrebt, dass die T_{outlet} unter dem Erweichungspunkt des versprühten Harzes lag. Durch Variation der Lösungszusammensetzung, Inlet-Temperatur, Durchflussgeschwindigkeit des Aspirators, N_2 -Flow kann die Form und Größe der erhaltenen Partikel gezielt eingestellt werden. Durch beispielweise Erhöhung der Konzentrationen und Erhöhung der Eintragungsgeschwindigkeiten der Siliconharzlösung sowie Verringerung des N_2 -Flows können größere Partikel erhalten werden. Zusätzlich haben auch Parameter wie die Größe der Sprühdüse einen Einfluss auf die Beschaffenheit des Siliconharzpulvers.

[0043] Beispielsweise wurde eine 30 %ige Siliconharz-Ethylacetatlösung bei 100 °C Inlet-Temperatur 46 °C Outlet-Temperatur, 30 m³/h Durchflussgeschwindigkeit des Aspirators, 400 L/h N_2 -Flow und 7,4 mL/min Eintragungsgeschwindigkeit der Lösung sprühtrocknet. Mittels Mikroskopie wurde eine sphärische Beschaffenheit des Siliconharzes mit Durchmesser von 2 bis 20 µm bestätigt.

[0044] Für die Vernetzungstest wurden verschiedene Vernetzerlösungen hergestellt, die aus 80 - 95 Gew.% des Siliconöls DMS-V21, -V22, -V25 oder -V31 (CAS 68083-19-2) von Gelest, Inc., 5 - 20 Gew.% aus Toluol

oder Xylol und aus 0,2 - 1,9 wt% der Karstedt-Katalysator-Lösung SIP6830.3 von Gelest, Inc. bestanden. Anstelle der genannten unpolaren Lösungsmittel ließ sich auch Ethanol in gleicher Konzentration verwenden, wodurch eine Dispersion erhalten wurde. Das SIP6830.3 bestand aus 3 % aus dem Karstedt-Katalysator, > 90 % aus einem langkettigen Dimethylpolysiloxan mit terminalen Vinylgruppen und < 5 % Divinyltetramethyldisiloxan. Somit ergibt sich ein Karstedt-Katalysator-Anteil der Vernetzerlösungen von 50 bis 500 ppm. Aus 50 - 70 Gew.% (beispielsweise 200 mg) der Vernetzerlösungen in Kombination mit 30 - 50 Gew.% (beispielsweise 150 mg) der hergestellten Siliconharzen wurden Probenkörper erhalten. Dabei wurden Temperaturen von 20 - 70 °C verwendet.

[0045] Zudem wurden mittels eines Piezo-Microdosiersystems (MDS 3020+ von VERMES Microdispensing GmbH) erste mehrschichtige elastische Formkörper bei Raumtemperatur gedruckt. Dabei wurde eine Vernetzerlösung in 10 - 50 µg-Dosiermengen auf das Siliconharz im Pulverbett aufgetragen.

Beispiel B1

[0046] Das dem in Beispiel A1 hergestellten Siliconharz wurde eine 30 %ige Ethylacetat-Lösung hergestellt und bei 100 °C Inlet-Temperatur, 46 °C Outlet-Temperatur, 30 m³/h Durchflussgeschwindigkeit des Aspirators, 400 L/h N₂-Flow und 7,4 mL/min Eintragungsgeschwindigkeit der Siliconharzlösung sprühgetrocknet. Mittels Mikroskopie wurde eine sphärische Beschaffenheit des Siliconharzes mit Durchmesser von 2 bis 20 µm bestätigt. Für den Vernetzungstest wurde eine Vernetzerlösung (D2) bestehend aus 89,9 Gew.% DMS-V22, 9,5 Gew.% Toluol und 0,60 Gew.% SIP6830.3 hergestellt. 80 mg des sprühgetrockneten Siliconharzes wurden mit 150 mg der D2 in einem Vial zusammengegeben. Das Vial wurde für 30 sec auf 50 °C erhitzt. Der entstandene Probenkörper wurde aus dem Vial herausgelöst. Unter dem Probenkörper lag noch ein gewisser Teil des Siliconharzes vor, da die Vernetzerlösung sehr schnell mit dem Harz reagierte und dadurch eine undurchdringliche Schicht für die weitere Vernetzerlösung bildete, die auf dem Probenkörper zurückblieb. Überschüssiges Siliconharz und Vernetzerlösung wurden entfernt, sodass ein ziemlich glatter, elastischer und formstabiler Probenkörper, indem einige kleine Gasbläschen eingeschlossen wurden, erhalten wurde. Mittels eines Shore-Durometers wurde eine Shorehärte von 25 Shore A bestimmt.

Beispiel B2

[0047] Es wurde das gleiche sprühgetrocknete Harz wie in Beispiel B1 verwendet. Es wurde eine Vernetzerlösung (D3) bestehend aus 89,4 Gew.% DMS-V25, 10,0 % Toluol und 0,61 Gew.% SIP6830.3 hergestellt. 110 mg des sprühgetrockneten Siliconharzes wurden mit 240 mg der D3 in einem Vial zusammengegeben. Es wurde im Weiteren verfahren wie in Beispiel B1. Auch lag ein kleiner Teil des Harzes und der Vernetzerlösung nach dem Ausbinden des Probekörpers unvernetzt vor. Es wurde ein deutlich elastischer Probenkörper als in Beispiel B1 erhalten. Mittels eines Shore-Durometers wurde eine Shorehärte von 20 Shore A bestimmt. Somit wurde im Vergleich von Beispiel B1 zu B2 durch Verwendung einer Vernetzerlösung auf Basis eines Dimethylpolysiloxans mit terminalen Vinylgruppen, welches eine größere Molmasse besaß, eine höhere Elastizität erzielt.

Beispiel B3

[0048] Das aus Beispiel A3 hergestellte Siliconharz wurde mittels eines Mörsers zerkleinert, sodass ungefähr 10 - 50 µm große kantige Partikel erhalten wurden. 150 mg dieses zerkleinerten Siliconharzes wurden mit 170 mg der Vernetzerlösung D2 zusammengegeben. Dabei wurde wieder wie im Beispiel B1 vorgegangen. Mittels eines Shore-Durometers wurde eine Shorehärte von 32 Shore A bestimmt. Demnach spielen bei den Eigenschaften des Probenkörpers auch die Eigenschaften des hergestellten Siliconharzes eine wichtige Rolle.

Beispiel B4

[0049] Das Siliconharz, welches in Beispiel A1 beschrieben wurde, wurde mittels eines Mörsers zu ungefähr 10 - 50 µm große kantigen Partikel zerkleinert. Das Pulver wurde auf einem Objektträger händisch zu einem ca. 0,5 mm dicken Pulverbett ausgestrichen. Mittels des Microdosiersystems 3020+ von VERMES Microdispensing GmbH wurden 90 Tropfen der Vernetzerlösung D2 mit je einer Masse von ungefähr 20 µg in das Pulverbett mit einem Abstand von 0,5 mm bei Raumtemperatur eingetragen. Dadurch wurden erste Formkörper gedruckt. Zudem wurde eine weitere Pulverschicht aufgetragen und an den gleichen Stellen wie zuvor mit der Vernetzerlösung bedruckt. Die beiden gedruckten Schichten verbanden sich und der Formkörper besaß

sehr gute elastische Eigenschaften. Ein Eintauchen des Formkörpers in die Vernetzerlösung D2 glättete und stärkte die Oberfläche des Formkörpers.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Zitierte Patentliteratur

- US 2016/0263827 A1 [0004]
- WO 2017/040874 A1 [0005]
- WO 2016/071241 A1 [0006]
- WO 2017/089496 A1 [0006]
- US 5391673 A [0025]
- US 5527873 A [0025]
- US 5684112 A [0039]

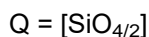
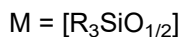
Patentansprüche

1. Pulverbett-3D-Druckverfahren zur Herstellung elastischer Formkörper aus Siliconen, umfassend die Schritte:

a) Schichtweises Ausstreichen eines Pulvers in einer Pulverbett-3D-Apparatur, wobei das Pulver ein Siliconharz der Formel (I) enthält:



mit



wobei jedes R unabhängig voneinander für C1-C10 Alkoxy, C1-C10 Alkyl, C6-C10 Aryl oder Hydroxy steht und

R' = H ist

und wobei für die Indizes gilt

y = 1 bis 10

z = 1 bis 10

a = 0 bis 10

b = 0 bis 40

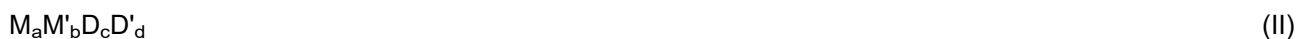
c = 4 bis 50

$40 \geq a + b + c \geq 9$

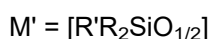
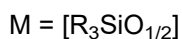
$z/y = 0,6$ bis $0,8$ und

$(z+y)/(a+b+c) = 0,5$ bis $1,1$;

b) Auftragen einer Vernetzerlösung auf der Schicht aus Schritt a) entsprechend einer Druckvorlage für den elastischen Formkörper, wobei die Vernetzerlösung einen Hydrosilylierungs-Katalysator und ein Siliconöl der allgemeinen Formel (II) umfasst:



mit



wobei jedes R unabhängig voneinander für C1-C10 Alkyl oder C6-C10 Aryl steht und

R' für Vinyl steht

und wobei für die Indizes gilt

a = 0 bis 2

b = 0 bis 2

c = 20 bis 500

d = 0 bis 20

a + b = 2 und

b + d \geq 2;

c) Wiederholen der Schritte a) und b) entsprechend der Druckvorlage für den elastischen Formkörper; und
d) Entfernen des nicht vernetzten Pulvers.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem im Siliconharz der Formel (I) R für Methyl und/oder Ethoxy steht.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem im Siliconharz der Formel (I) $y = 1$ bis 5 und/oder $z = 1$ bis 5 und/oder $a = 0$ bis 5 und/oder $b = 0$ bis 20 und/oder $c = 4$ bis 20 und/oder $(z+y)/(a+b+c) = 0,6$ bis 1,0 ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Pulver mit dem Siliconharz der Formel (I) einen mittleren Partikeldurchmesser D50 im Bereich von 5 bis 250 μm aufweist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem im Siliconöl der Formel (II) R für Methyl steht.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem im Siliconöl der Formel (II) $d = 0$ und $b = 2$ ist und/oder $c = 50$ bis 250 ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Siliconöl der Formel (II) eine mittlere Molmasse im Bereich von 3000 bis 30000 g/mol aufweist.

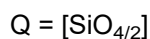
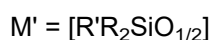
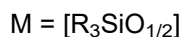
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Hydrosilylierungs-Katalysator 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan-platin ist.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem in dem sich wiederholenden Schritt a) Pulver mit unterschiedlicher Zusammensetzung und/oder in dem sich wiederholenden Schritt b) Vernetzungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung eingesetzt werden.

10. Pulver enthaltend ein Siliconharz der Formel (I):



mit



wobei jedes R unabhängig voneinander für C1-C10 Alkoxy, C1-C10 Alkyl, C6-C10 Aryl oder Hydroxy steht und

$R' = H$ ist

und wobei für die Indizes gilt

$y = 1$ bis 10

$z = 1$ bis 10

$a = 0$ bis 10

$b = 0$ bis 40

$c = 4$ bis 50

$40 \geq a + b + c \geq 9$

$z/y = 0,6$ bis 0,8 und

$(z+y)/(a+b+c) = 0,5$ bis 1,1.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

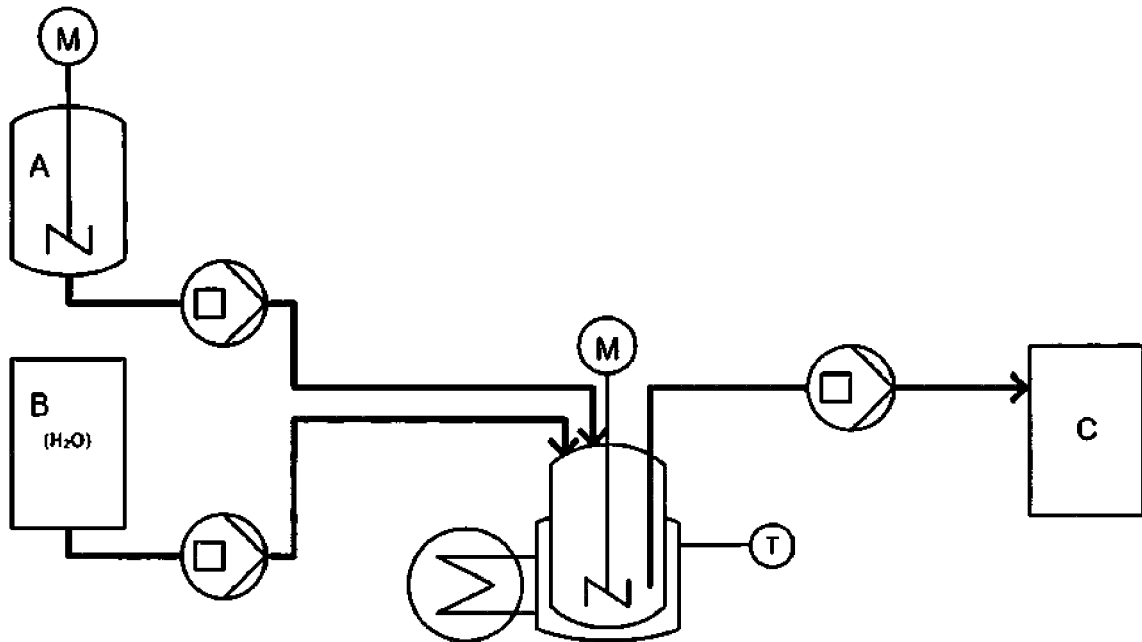


Fig. 1