

Marabu GmbH & Co. KG
Asperger Straße 4
71732 Tamm



„Wasserlösliches Supportmaterial für den 3D-Druck“

Abschlussbericht über ein FuE-Projekt,
gefördert unter dem Aktenzeichen AZ: 31437/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von:

Martin Hauck
Tel. +49 7141 691-231
Mail: hau@marabu.de

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	31437/01	Referat	Fördersumme	123.550 €
----	-----------------	---------	-------------	------------------

Antragstitel Wasserlösliches Supportmaterial für den 3D-Druck

Stichworte

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
16 Monate	01.10.2013	31.05.2015	1 und 2

Zwischenberichte	halbjährlich
------------------	--------------

Bewilligungsempfänger **Marabu GmbH & Co. KG**
Asperger Straße 4
71732 Tamm

Tel +49 7141 691-0

Fax +49 7141 691-147

Projektleitung

Martin Hauck

Bearbeiter

Dr. Wolfgang Schäfer

Kooperationspartner

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Im 3D-Inkjet-Druck müssen frei- bzw. überstehende Bauteilbereiche während des Druckvorgangs „unterstützt“ werden, bis sie durch das Aushärten die notwendige Eigenstabilität erhalten. Dazu wird neben dem eigentlichen Baumaterial, das sogenannte „Support-Material“ verdruckt, das nach dem Druck wieder entfernt werden muss. Dies erfolgte bislang mechanisch oder in wässrigen Lösungen mit hohem pH-Wert, z. B. in mit NaOH versetztem Wasser. Allein in Deutschland werden jährlich ca. 38t NaOH in ca. 6.500m³ verschmutzter Natronlauge als Sondermüll abgegeben sowie zusätzlich 35t ausgehärtetem Support über den Hausmüll entsorgt. In Europa liegen diese Mengen um den Faktor 5 höher (190t NaOH in 30.000m³ Lösung; ca. 150t Material im Hausmüll). Da der 3D-Inkjet-Druck aktuell seinen Weg in die Serienproduktion mit großen Stückzahlen und immer größeren Anlagenvolumina geht, erwarten wir eine Erhöhung der Abfallmengen um den Faktor 2 pro Jahr.

Um diese Mengen zu vermeiden war es das **Ziel des Projekts** Supportmaterialien zu entwickeln, die nach dem Aushärten in Leitungswasser ohne chemische Zusätze löslich sind, nach der Verwendung keine für die Umwelt schädlichen Anteile enthalten und deren gelöste Reste über kommunale Kläranlagen umweltunschädlich abgebaut werden können.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Unser Lösungsansatz bestand darin, einen Support aus Rohstoffen zu entwickeln, die sowohl als Einzelsubstanzen wie in Kombination miteinander nach der UV-Härtung wasserlöslich sind. Im Projekt wurden in zwei Phasen die Arbeiten zur Rezepturentwicklung, zur Verfahrensentwicklung für die Herstellung der Supportmaterialien sowie erste Versuche zum Verhalten der Materialien im Druckprozess durchgeführt. Begleitet wurden die Arbeiten durch wissenschaftliche Untersuchungen zur Bewertung der eingesetzten Stoffe und der entwickelten Rezepturen sowie zur Optimierung der Rezepturen unter Umweltaspekten.

Ergebnisse und Diskussion

Im Laufe des Projekts wurden aus einer großen Vielfalt von Rohstoffen ungefähr 200 Rezepturen entwickelt und ca. 40 Rezepturen in deutlich über 200 Druckversuchen auf einem 3D-Drucker untersucht. Die im Projekt entwickelten Rezepturen zeigen Eigenschaften, die bereits sehr nahe an denen liegen, die für einen praktischen Einsatz notwendig sind.

Sämtliche Eigenschaften können für sich problemlos eingestellt werden und die im Labor direkt, d.h. ohne Kontakt zu Baumaterial, gehärteten Supportmaterialien lösen sich in kurzer Zeit vollständig auf. Im Kontakt mit Baumaterial in gedruckten Objekten verbleiben aber noch Rückstände. Dies ist auf den vom Drucker bzw. Druckertreiber gesteuerten Einbau von Baumaterial in die Supportstrukturen zurückzuführen. In weitergehenden Entwicklungsarbeiten müssen folglich noch die prozesstechnischen Eigenschaften optimiert werden, die von der jeweiligen Druckmaschine abhängig sind.

Bereits mit den im Projekt entwickelten Basisrezepturen kann auf die Verwendung von NaOH vollständig verzichtet werden kann. Im besten Fall ist zum Lösen keine mechanische Arbeit und ausschließlich Leitungswasser nötig.

Das im Wasser gelöste Supportmaterial kann über den Abfluss in die Kläranlage entsorgt und dort biologisch abgebaut werden. Dadurch kommt es zu einer Verlagerung der bisherigen Sondermüllentsorgung hin zu einem biologischen Abbau in der Kläranlage. Neben dem Verzicht auf NaOH entsteht dabei ein deutlich reduzierter Energiebedarf von ca. 1,5 kWh je kg Supportmaterial. Die Energiebilanz des gesamten Reinigungs- und Entsorgungsverfahrens verbessert sich dadurch um ca. 68 – 98 kWh je kg Support. Dies entspricht einer Reduktion des Energieverbrauchs um deutlich mehr als 95%.

Die für die Arbeiten eingesetzten personellen Kapazitäten und die verwendeten Materialien entsprachen mit projektüblichen Abweichungen der Planung.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Wir werden nach Abschluss des Projekts das Supportmaterial bis zur Marktreife weiterentwickeln und anschließend selbst am Markt zusammen mit entsprechenden Baumaterialien anbieten. Veröffentlichungen der Ergebnisse werden erst anschließend stattfinden. Dazu sind Präsentationen auf dem „Anwenderforum Rapid Product Development“ des Fraunhofer IPA oder des Coachulting Forums „Rapid Technologien und ergänzenden Themen“ im Jahr 2017 vorgesehen. Weiterhin werden wir die Ergebnisse auf den dann folgenden relevanten 3D Druck/Rapid Prototyping Messen wie die Euromold in Düsseldorf, formnext in Frankfurt sowie die Moulding Expo präsentieren.

Fazit

Während des Projekts konnte ein Rohstoffbaukasten entwickelt und mit ihm wasserlösliche Supportmaterialien realisiert werden. Wir haben nun die Möglichkeit, verschiedene Eigenschaften wie Viskosität, Reaktivität, Konsistenz nach dem Härten, Löslichkeit, Lagerstabilität etc. einzustellen. Die Untersuchungen am EBI haben zudem gezeigt, dass die Entsorgung über das kommunale Abwasser möglich ist.

Die im Projekt entwickelten Rezepturen müssen aber noch hinsichtlich der Verdruckbarkeit auf verschiedenen Druckmaschinen untersucht und an die Druckverfahren der verschiedenen Hersteller angepasst werden.

Inhaltsverzeichnis:

Verzeichnis von Bildern und Tabellen.....	5
Verzeichnis von Begriffen und Definitionen	7
Zusammenfassung	8
Einleitung.....	9
Hauptteil	13
Arbeitsschritte, angewandte Methoden und erzielte Ergebnisse.....	13
Diskussion der Ergebnisse.....	40
Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung	43
Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse	48
Fazit	49

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Abbildungen

Abbildung 1: untere Reihe: gedruckte Bauteile nach dem Druckvorgang, aber noch vor der Supportentfernung; obere Reihe: Bauteile nach der Entfernung des Supportmaterials (Bauteil oben rechts © purmundus).....	9
Abbildung 2: Elimination und biologischer Abbau im Zahn-Wellens-Test, quantifiziert mithilfe des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) [3], für Polymerisate von Monomer 1 nach Härtung unter Einsatz von Fotoinitiator 1 bzw. Fotoinitiator 2.	16
Abbildung 3: Löslichkeit verschiedener gehärteter Monomere gehärtet mit Fotoinitiator 1 bzw. Fotoinitiator 2. Angegeben ist die Konzentration des organisch gebundenen Kohlenstoffs [4] im Überstand von Ansätzen mit 10 g Polymerisat je Liter Wasser. Die Konzentration des Polymerisats erhält man durch Multiplikation der OC-Konzentration mit 1,66 (P7, P8,) 1, 84 (P9, P10), 1,78 (P11, P12) oder 1,89 (P13, P14).....	17
Abbildung 4: Maximaler Abbaugrad unter aeroben Bedingungen, ermittelt mit dem Zahn-Wellens-Test, für ausgewählte mit Inertstoff gehärtete Mischungen und ein verdrucktes Supportmaterial. Mit $D_{\max}(\text{DOC}) \geq 20\%$ erfüllen alle gezeigten Mischungen das Kriterium der inhärenten biologischen Abbaubarkeit (Nicht-Persistenz).....	21
Abbildung 5: Biologischer Abbau eines Ansatzes aus Inertmaterial und Polymergerüst im Zahn-Wellens-Test. Links: Komponenten gemeinsam gehärtet. Rechts: ungehärtetes Inertmaterial im Gemisch mit gehärtetem Polymeren.	22
Abbildung 6: Wasserbad mit Temperierung und Strömungspumpe	29
Abbildung 7: Löslichkeit verschiedener Gitterstrukturen	30
Abbildung 8: Beispiele für Ausschwitzen und/oder Schmelzen eines Supportes bzw. zu geringe Stabilität des Gitters bzw. des Supportmaterials	32
Abbildung 9: Unscharfe Baumaterialstruktur durch schlecht stabilisierenden Support	32
Abbildung 10: unterschiedliche Gitterarten für Supportstrukturen (gelb: Supportmaterial, schwarz Baumaterial)	33
Abbildung 11: Vorversuch zur Realisierung einer „Eierschalenstruktur“. Links die gedruckte Hülle nach dem Druckvorgang, in der Mitte das Objekt mit Support nach Entfernung der Hülle und rechts das gedruckte Objekt nach Supportentfernung	34
Abbildung 12: rechts ist der Roller bzw. die dem Roller zugehörige Rakel und Abführsystem durch zu klebriges Supportmaterial verklebt; links ist das dadurch resultierende Verschmutzen im Druckraum zu erkennen	36
Abbildung 13: gelatineartiges Quellen; im Prozess extrem schwer zu entfernen	36
Abbildung 14: Die Kompatibilität zwischen Baumaterial und Support muss geprüft und ggf. angepasst werden. Links sind Abstoßungseffekte erkennbar	37
Abbildung 15: links perfekte Stabilisierung des Supportes ohne Ausschwitzen; rechts die aktuell typische Schwierigkeit, dass sich der Support in direkter Umgebung des Baumaterials schlecht löst	37
Abbildung 16: Nach der Trocknung verbleiben Supportreste am Baumaterial	38
Abbildung 17: Vergleich eines Testobjektes zur Löslichkeit des Supportmaterials. Links vor Wasserlagerung, rechts nach 4h Wasserlagerung	38

Abbildung 18: Entwicklung der Bauraumgröße [in Liter Volumen] bei industriellen 3D-Inkjet-Druckern	45
Abbildung 19: Schema der zentralen Energie- und Stoffströme im Stand der Technik.....	47
Abbildung 20: Schema der zentralen Energie- und Stoffströme bei erfolgreicher Projektdurchführung	48

Tabellen

Tabelle 1: Ergebnisse der wichtigsten 3 Monomere aus den Voruntersuchungen	15
Tabelle 2: Daten aus Sicherheitsdatenblättern der Photoinitiatoren.....	17
Tabelle 3: DOC-Abbaugrad verschiedener Basisrezepturen im Zahn-Wellens-Test	19
Tabelle 4: Temperaturabhängige Viskosität der Inertmaterialien	23
Tabelle 5: Kombinationen von Monomer und Interstoff zur Untersuchung des „Gefrierpunktes“ und der Viskosität.....	24
Tabelle 6: Mischung basierend auf Inertmaterial 2 zur Einstellung des „Gefrierpunktes“	24
Tabelle 7: Mischung basierend auf Inertmaterial 1a zur Einstellung des „Gefrierpunktes“	24
Tabelle 8: Mischung basierend auf Inertmaterial 5 zur Einstellung des „Gefrierpunktes“.....	24
Tabelle 9: Stabilisatoren.....	25
Tabelle 10: Kombination Monomer 4 mit Inertmaterial 1b.....	25
Tabelle 11: Kombination Monomer 4 mit Inertmaterial 1a.....	26
Tabelle 12: Material-„Baukasten“ aus den Vorversuchen	27
Tabelle 13: Gefrierpunkte in Abhängigkeit der Menge an Inertmaterial 1d.....	29
Tabelle 14: bei den Vorarbeiten erreichter Stand (Spalte 2) im Vergleich mit den Projektzielen (Spalte 3) und ausstehende Arbeiten (Spalte 4).....	42
Tabelle 15: Abschätzung der Stoffkonzentrationen.....	46

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

Begriff	Erläuterung
3D-Inkjet-Druck	Druckverfahren zur Erstellung von 3D-Drucken bei dem das Bau- und Supportmaterial durch einen Inkjet-Druckkopf verdruckt werden
Baumaterial	Material, aus dem das Bauteil besteht
Supportmaterial	Material, dass zur Unterstützung für überhängende / freistehende Bauteilbereiche verdruckt und nach dem Druck wieder entfernt wird
DOC-Die-Away-Test	Testverfahren zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von Stoffen
Zahn-Wellens-Test	
Photoinitiator	Stoffgruppe, die durch UV-Anregung die Aushärtung von Bau- und/oder Supportmaterial einleitet
Wassergefährdungsklasse WGK	Begriff aus dem deutschen Wasserrecht. Vereinfacht bezeichnet sie das Potenzial verschiedener Stoffe zur Verunreinigung von Wasser. WGK 1 = schwach wassergefährdend, WGK 2 = wassergefährdend, WGK 3 = stark wassergefährdend.
Objet, Stratasys, Keyence	Hersteller von 3D-Inkjet-Druckern

Zusammenfassung

In diesem Bericht sind die Ergebnisse eines Projekts zur Entwicklung eines wasserlöslichen Supportmaterials für den 3D-Druck dargestellt. Das Projekt wurde im Zeitraum vom 01.10.2013 bis zum 31.05.2015 durchgeführt.

Dabei wurden die materialtechnischen Grundlagen für Supportmaterialien entwickelt, die in 3D-Inkjet-Druckern zum Einsatz kommen und im Gegensatz zu den davor existierenden Materialien

- nach dem Aushärten in Leitungswasser ohne chemische Zusätze löslich sind,
- nach der Verwendung keine für die Umwelt schädlichen Anteile enthalten und
- deren gelöste Reste über kommunale Kläranlagen umweltunschädlich abgebaut werden können.

Dazu wurden Rezepturen auf der Basis von Rohstoffen entwickelt, die sowohl als Einzelsubstanzen wie in Kombination miteinander nach der UV-Härtung wasserlöslich sind.

In den zunächst durchgeführten Materialvoruntersuchungen konnten mehrere Photoinitiatoren, drei mögliche UV-härtende Monomere, mehrere „Füllstoffe“ und die benötigten Stabilisatoren identifiziert werden, mit denen die geplanten Eigenschaften des Supportmaterials (wasserlöslich nach Aushärten, abbaubar in der Kläranlage, Erfüllung der verfahrenstechnischen Anforderungen) realisiert werden können.

Im Laufe des Projekts wurden dann aus diesen Rohstoffen ungefähr 200 Rezepturen realisiert, von denen ca. 40 Rezepturen in deutlich über 200 Druckversuchen auf einem 3D-Drucker weiter untersucht wurden.

Mit den entwickelten Rezepturen konnten Supportmaterialien realisiert werden

- die sich im Laborversuch in ausreichend kurzer Zeit in reinem Leitungswasser auflösen,
- deren Viskosität über die Rezeptur eingestellt werden kann,
- die eine ausreichende Tragfähigkeit aufweisen und
- die auf mindestens einem 3D-Drucker zusammen mit herkömmlichen Baumaterialien verarbeitet werden können.

Im Projektverlauf zeigte sich aber auch, dass der Druckprozess selbst einen wesentlichen Einfluss auf die Wasserlöslichkeit des verdruckten Supportmaterials hat. Zur weiteren Klärung des Einflusses und als Basis für die Nutzung des Supportmaterials im betrieblichen Umfeld müssen die Prozessbedingungen im Drucker noch genauer untersucht und daran angepasste Supportmaterialien entwickelt werden.

Die Untersuchungen zur Abbaubarkeit wurden durch den Lehrstuhl für Wasserchemie und Wassertechnologie am Engler-Bunte-Institut des KIT (Karlsruher Institut für Technologie) durchgeführt. Das Projekt wurde von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert (AZ 31437/01).

Einleitung

Im **3D-Inkjet-Druck** müssen bislang frei- bzw. überstehende Bauteilbereiche während des Druckvorgangs „unterstützt“ werden, bis sie durch das Aushärten – das in der Regel durch UV-Bestrahlung erfolgt – die notwendige Eigenstabilität erhalten. Dazu wird neben dem eigentlichen Baumaterial das sogenannte „Support-Material“ (kurz „Support“) verdruckt, das nach dem Druck wieder entfernt und verworfen werden muss. Abbildung 1 zeigt Bauteile nach dem Druckvorgang, aber noch vor der Supportentfernung (untere Reihe) im Vergleich mit den Bauteilen nach der Supportentfernung (obere Reihe).



**Abbildung 1: untere Reihe: gedruckte Bauteile nach dem Druckvorgang, aber noch vor der Supportentfernung;
obere Reihe: Bauteile nach der Entfernung des Supportmaterials
(Bauteil oben rechts © purmundus)**

In Europa liegen die anfallenden Mengen bei aktuell ca. 190 t NaOH / 200t Supportmaterial in 30.000 m³ Lösung; ca. 150 t Material landet im Hausmüll. Da der 3D-Inkjet-Druck aktuell seinen Weg vom Rapid Prototyping mit geringen Stückzahlen in die Serienproduktion (Rapid Manufacturing) mit großen Stückzahlen und immer größeren Anlagenvolumina (siehe dazu Abschnitt „Stand der Technik“) geht, erwarten wir eine Erhöhung der Abfallmengen um den Faktor 2 pro Jahr. In den nächsten 8 - 10 Jahren bedeutet dies eine Verzehnfachung der Mengen auf 1.900 t NaOH / 2000t Supportmaterial in 300.000 m³ verschmutzter Natronlauge und 1.500 t ausgehärteter Support im Hausmüll.

Je Kilogramm Supportmaterial fällt heute zusätzlich ein Energiebedarf von ca. 70-100kWh an, der hauptsächlich durch die Herstellung der NaOH und die Verbrennung des nassen Sondermülls entsteht.

Um diese Mengen zu vermeiden ist **Ziel des Projekts** die Entwicklung und Untersuchung von Supportmaterialien für den Einsatz in verbreiteten 3D-Inkjet-Druckern, die im Gegensatz zu den existierenden Materialien

- nach dem Aushärten in Leitungswasser ohne chemische Zusätze löslich sind,
- nach der Verwendung keine für die Umwelt schädlichen Anteile enthalten und

- deren gelöste Reste über kommunale Kläranlagen umweltunschädlich abgebaut werden können.

Damit soll den Herstellern der Druckteile eine umweltfreundliche Materialalternative angeboten werden, mit der

- auf den Einsatz von NaOH vollständig verzichtet werden kann (Reduktion der mit NaOH versetzten Flüssigkeitsmenge um 100 %),
- die über den Hausmüll zu entsorgende Supportmenge sinkt, da ein größerer Anteil über den Spülvorgang entfernt werden kann,
- die Staubbelastung für die Mitarbeiter, die bei der trockenen Entfernung auftritt, durch einen höheren Anteil „feuchter“ Supportentfernung deutlich reduziert wird und
- der Energieverbrauch für die Entfernung und Entsorgung des Supports bei typischen Bauteilen um ca. 95% verringert wird, da bei der Entsorgung eines biologisch abbaubaren, wasserlöslichen Supportmaterials über kommunale Kläranlagen lediglich ca. 1,5kWh Energiebedarf je kg Supportmaterial entsteht.

Europaweit kann unser Projekt somit

- dazu beitragen, eine Einsparung um 1.900 t NaOH / 2000t Supportmaterial in 300 Mio. Liter verschmutztem Wasser zu realisieren und
- zu einer Energieeinsparung von bis zu 190.000MWh führen.

Dies sollte durch den Einsatz von Rohstoffen, die bislang im Bereich der 3D-Drucktechnik nicht verwendet werden, erreicht werden. Damit wollten wir neue Supportmaterialien realisieren, die im Gegensatz zu den bekannten Materialien zur Ablösung von der Nutzstruktur keine Natronlauge mehr benötigen sondern durch Leitungswasser allein abgelöst werden können.

Um das geplante Ziel zu erreichen bestand die **Aufgabenstellung** darin, einen Support aus Rohstoffen zu entwickeln, die sowohl als Einzelsubstanzen wie in Kombination miteinander nach der UV-Härtung wasserlöslich sind. Der Lösungsansatz besteht dabei aus folgenden Teilideen:

- a) Verwendung von **UV-Monomeren, die nach der Polymerisation wasserlöslich sind**
- b) Kombination mit **wasserlöslichen Rohstoffen aus anderen Einsatzbereichen**
 - Rohstoffe aus der Kosmetik,
 - Rohstoffe aus dem Nahrungsmittelbereich
- c) Suche nach Photoinitiatoren, die
 - wasserlöslich sind,
 - für Wasserorganismen ungefährlich sind,
 - an Polymere gebunden und deshalb unschädlicher als aktuell genutzte Alternativen sind.

Mit diesem Ansatz wurden Supportmaterialien entwickelt, die die gleichen prozessrelevanten Eigenschaften wie die bekannten Materialien besitzen:

- im Inkjet-Verfahren verdruckbar durch handelsübliche Druckköpfe
- flüssig mit einer Viskosität von max. 20 mPas @Drucktemperatur (max. 80 °C)
- nicht umweltgefährdend, nicht zytotoxisch, biokompatibel
- radikalische Aushärtung
- Baumaterial muss genügend getragen/gestützt werden

Darüber hinaus sollten die Materialien noch folgende neuen Eigenschaften zeigen:

- Wasserlöslichkeit nach dem Aushärten
- keine/weniger mechanische Nacharbeit
- nach der Verwendung in einer Kläranlage für die Umwelt unschädlich abbaubar

Dadurch kann insbesondere die Entsorgung der verunreinigten Natronlauge vermieden werden.

Marabu führte alle Arbeiten zur Rezepturentwicklung, zur Verfahrensentwicklung für die Herstellung der Supportmaterialien sowie zur Untersuchung der Materialien im Druckprozess durch. Die DVGW-Forschungsstelle führte im Unterauftrag die wissenschaftlichen Arbeiten durch, die zur Bewertung der von Marabu eingesetzten Stoffe und der entwickelten Rezepturen sowie zur Optimierung der Rezepturen unter Umweltaspekten notwendig waren.

Das Projekt war in 2 Phasen unterteilt. In der Phase 1 „Grundlagenuntersuchungen auf Komponentenebene“ wurde eine Recherche nach wasserlöslichen Substanzen durchgeführt und durch Materialuntersuchungen der Reinstoffe ergänzt (AP 1.1). Anschließend erfolgten Untersuchungen der chemischen Grundlagen (Mischbarkeiten, Kompatibilitäten, Wasserlöslichkeiten, Abbaubarkeit,...) bis dato unbekannter Kombinationen der Reinstoffe zur Erstellung einer Kompatibilitätsmatrix (AP1.2). Abschließend erfolgten die Aufbereitung der Ergebnisse und die Entscheidung für geeignete Materialsysteme für die anschließenden Arbeiten abgeschlossen (AP 1.3).

Ziel der Phase 2 „Rezepturvorentwicklung“ war dann die Ermittlung der für die letztendliche Supportentwicklung relevanten Gemische aus den Stoffgruppen der Phase 1 anhand der anwendungsrelevanten Eigenschaften (Viskosität, Verdruckbarkeit, Härtung, Löslichkeit, Umweltwirksamkeit, ...). Dazu wurden zunächst ausgehend von den in Phase 1 identifizierten Rohstoffen Materialrezepturen entwickelt und anhand von Mustermengen im Labor die Eigenschaften untersucht (AP 2.1). Für die Nutzung im Drucker wurden die als potenziell geeignet klassifizierten Basisrezepturen anschließend weiterentwickelt und in ersten Druckversuchen eingesetzt (AP2.2). Parallel zu den Druckversuchen wurden die entstehenden Teststrukturen dazu verwendet, das Löseverfahren für den Support zu untersuchen (AP2.3). Auch am Ende von Phase 2 erfolgt eine Aufbereitung der Ergebnisse mit dem Ziel, die 5 - 6 am besten geeigneten Rezepturansätze für die weitere Entwicklung zu identifizieren und anhand der Ergebnisse eine Versuchsplanung zu erstellen (AP2.4).

Nach Abschluss der Projektarbeiten werden die Arbeiten zur Rezepturenentwicklung, zur Verfahrensentwicklung für die Herstellung der Supportmaterialien sowie zur Untersuchung der Materialien im Druckprozess weitergeführt. Nach Abschluss dieser Arbeiten soll das Supportmaterial dann bis zur Marktreife weiterentwickelt und anschließend am Markt angeboten werden.

Potenzielle Kunden sind alle Anwender von 3D-Druckern, die im Inkjetverfahren direkt Strukturen drucken und dabei beispielsweise Anlagen von Objet / Stratasys oder Keyence einsetzen. Es war (und ist) klares Ziel des Projekts, Materialien zu entwickeln, die auf diesen häufig eingesetzten Maschinen genutzt werden können und zu qualitativ gleichen Ergebnissen führen wie der Einsatz der Originalmaterialien.

Hauptteil

Arbeitsschritte, angewandte Methoden und erzielte Ergebnisse

AP 1 – Grundlagenuntersuchungen auf Rohstoff- / Komponentenebene

AP 1.1 Voruntersuchung verfügbarer Rohstoffe

Für die geforderten Materialeigenschaften der zu erstellenden Rapid Prototyping Modelle und die gewünschte Wasserlöslichkeit des Supportmaterials waren besondere Rohstoffe notwendig. Ausgehend von den oben beschriebenen Lösungsideen wurden in diesem Arbeitspaket mögliche Rohstoffe identifiziert und anhand von den Herstellern erhältlicher Informationen bezüglich ihrer Relevanz für das Projekt bewertet.

Dazu wurde eine Rohstoffanalyse nach folgenden Kriterien durchgeführt.

- UV-härtende Monomere, die nach der Polymerisation wasserlöslich sind
- wasserlösliche Füllmaterialien (sowohl flüssige als auch feste)
- gute Löslichkeit der wasserlöslichen Füllmaterialien in den UV-härtenden Monomeren
- Wasserlösliche (polymere) Photoinitiatoren
- Rheologisches Verhalten durch Scherung und deren Temperaturabhängigkeit

Anschließend erfolgten Sicherheitsbewertungen der Rohstoffe durch die Angaben in den Sicherheitsdatenblättern sowie im Internet und die Beschaffung der Rohstoffe für die anschließenden Versuche.

Zunächst wurden die einzelnen Komponenten im Verhalten zueinander untersucht. Wichtig waren die Mischbarkeit und Verträglichkeit, das Verhalten der Mischung bei verschiedenen Temperaturen (vor allem im Bereich von 20-80°C) sowie die (kurzfristige) Lagerstabilität der ungehärteten Mischungen. Danach erfolgte die Untersuchung der verschiedenen Mischungen bei der Härtung. Dazu wurden Gussformen verwendet, in denen die Substanzmischungen in dickeren Schichten (im Bereich von 1-4 mm!) gehärtet und untereinander verglichen wurden. Dabei zeigte sich unter anderem ein großer Unterschied im Verhalten der verschiedenen Derivate von Inertmaterial 1 je nach Molmasse in Kombination mit verschiedenen Monomeren. Abschließend wurden die gehärteten Materialien auf ihr mechanisches Verhalten, Temperaturempfindlichkeit, Wasserlöslichkeit untersucht sowie optisch beurteilt.

Als Ergebnis des AP 1.1 lag uns eine ausführliche Stoffsammlung mit Substanzen vor, die aufgrund ihrer Eigenschaften (Härtbarkeit, Wasserlöslichkeit, Sicherheit, ...) für eine Rezepturentwicklung prinzipiell in Frage kommen

AP 1.2 Untersuchung der chemischen Grundlagen

Die Eigenschaften des Supportmaterials können über einen großen Bereich durch die eingesetzten Rohstoffe und deren Mischungsverhalten eingestellt werden. Zur Klärung der grundlegenden Zusammenhänge wurden umfangreiche Versuchsreihen

hinsichtlich Mischbarkeiten, Kompatibilitäten, Wasserlöslichkeiten, Abbaubarkeit, etc. verschiedener Kombinationen der Reinstoffe durchgeführt und auf deren Basis eine Kompatibilitätsmatrix erstellt.

Dabei konnten Stoffgruppen identifiziert werden, die anhand ihrer Eigenschaften (Härtung, Wasserlöslichkeit, Kompatibilität und Abbaubarkeit, Wassergefährdungsklasse, umweltrelevante Gefahrensätze) prinzipiell für eine Rezepturentwicklung für einen biologisch in einer Kläranlage abbaubaren Support geeignet erschienen.

Die Vielzahl an potentiellen Rohstoffen wurde dann durch Voruntersuchungen (Löslichkeitsversuche der Reinstoffe in Leitungswasser, Reaktivität und Löslichkeit von gehärteten Monomeren in Leitungswasser, Verträglichkeit verschiedener Rohstoffe zueinander, Löslichkeit der Inertstoffe im Monomer) im Labor eingeschränkt.

Im Anschluss an die Vorversuche wurden diese als grundsätzlich geeignet angesehenen Monomere weiter untersucht. Hausintern untersuchten wir die Monomere im Labor durch einfache Versuche auf Wasserlöslichkeit, Reaktivität, Viskosität etc. Parallel dazu wurden favorisierte Materialien und gehärtete Polymerisate und Mischungen durch das EBI auf ihre Abbaubarkeit unter aeroben Bedingungen untersucht.

Die Ergebnisse zur biologischen Abbaubarkeit, die mit den Testformaten des DOC-Die-Away-Tests [1] und des Zahn-Wellens-Tests [2] erhalten wurden, können nicht 1:1 auf das Verhalten in der Kläranlage übertragen werden. Sie können aber folgendermaßen interpretiert werden (siehe [1], Anhang B): Ein DOC-Abbaugrad von mindestens 70 % innerhalb des sog. 10-Tage-Fensters innerhalb von 28 Tagen im DOC-die-away-Test (Test auf *leichte* biologische Abbaubarkeit) wird als leicht biologisch abbaubar eingestuft. Der Zahn-Wellens-Test prüft auf *inhärente* biologische Abbaubarkeit als intrinsische Eigenschaft. Hier zeigt ein DOC-Abbaugrad von 20 %, mit oder ohne Voradaption, dass das Testgut inhärent biologisch abbaubar und *nicht-persistent* ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Stoff in aerober, wässriger Umgebung mittel- bis langfristig abgebaut wird, so z. B. auch, wenn er aus dem Ablauf der Kläranlage ins Gewässer gelangt.

Die für das Projekt relevanten Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Die ersten 3 Zeilen zeigen die Ergebnisse unserer internen Vorversuche im Labor, darunter folgen Angaben, die wir aus den Sicherheitsdatenblättern gesammelt haben. In den letzten 3 Zeilen sind die Ergebnisse des DOC-Die-Away-Tests aufgeführt.

	Monomer	Monomer 1 rein mit Inert- material 1	Monomer 2 rein mit Inert- material 1	Monomer 3 rein mit Inert- material 1	Monomer 4 rein mit Inert- material 1
Marabu Vorversuche	Reaktivität	++ +	- --	+ +	++ +
	Wasserlöslich	+ ++	-- --	- -	- ++
	Wasser quellbar	+ +	- --	+ +	++ +
SiDa	WGK	2	1	1	1
	R-Sätze	22 41 43 (36/38) 48/22	36/38	36/38	41 48/22
	Punkte	3	0	0	2

	Abbaubarkeit		84-100%	>60 bzw. >70%	98,40%
	Daphne magna EC50 [mg/l](48h)	120		10-100	>96,4
	Desmodesmus subspicatus EC50 [mg/l](72h)	120			
	Pseudokirchneriella subcapitata EC50 [mg/l](72h)				>96,6
	Oncorhynchus mykiss [mg/l](96h)		227		>98
	Ratte inhalativ LC50 [mg/l](4h)	5,28			>2000
	Ratte oral LD50 [mg/kg]	588	5050	>2000	
	Kaninchen dermal LD50 [mg/kg]	>2000	>3000	>2000	>2000
		Polymerisate			
Marabu Vorversuche	Löslichkeit TOC [mg/l]	4400	500	1100	1300
	Abbaubarkeit 10 Tage	0		>90	<25
	Abbaubarkeit max	0		96	20
genauere Untersuchung KIT	Im DOC-die-away-Test erreichter Abbaugrad innerhalb des 10-Tage-Fensters	Ca. 10 %		92%	22%
	Im Zahn-Wellens-Test erreichter maximaler DOC-Abbaugrad	30-35 %		Nicht geprüft	Nicht geprüft

Tabelle 1: Ergebnisse der wichtigsten 3 Monomere aus den Voruntersuchungen

Dabei wurden auch das Monomer 4 bzw. seine Polymerisate untersucht, für die unter anderem die im Sicherheitsdatenblatt ausgewiesene biologische aerobe Abbaubarkeit von 98,5 % sprach. Aufgrund unserer Ergebnisse ist es wie Monomer 3 aber für unseren Lösungsansatz nur bedingt geeignet:

- Monomer 4-Polymerisat ist schlecht wasserlöslich, kann aber sehr viel Wasser aufnehmen und durch Quellung sein Volumen vervielfachen. **Insbesondere die geringe Wasserlöslichkeit steht unserem Projektziel entgegen.** Die Vervielfachung des Volumens kann bei der Entfernung des Supportes insofern aber von Vorteil sein als der Support sich dann zwar nicht in Wasser auflöst, sich aber durch die Volumenänderung vom Baumaterial ablöst. Monomer 4 wurde deswegen als Rückfalloption für Monomer 1 weiter untersucht. Im Sicherheitsdatenblatt ist für das monomere Monomer 4 ein biologischer aerober Abbaugrad von 98,5 % ausgewiesen. Das Polymerisat jedoch konnte im DOC-die-away-Test nicht als leicht biologisch abbaubar klassifiziert werden, sondern mit einem DOC-Abbaugrad innerhalb des 10-Tage-Fensters von wenig mehr als 20% lediglich als inhärent biologisch abbaubar (nicht-persistent).
- Monomer 3-Polymerisat zeigt ebenfalls eine sehr geringe Wasserlöslichkeit. Allerdings ist es mit einem DOC-Abbaugrad von 92 % innerhalb des 10-Tage-Fensters des DOC-die-away-Tests leicht biologisch abbaubar, und es gibt dem Support eine gute Festigkeit.

Aufgrund der eigentlich schlechten Eignung dieser beiden Materialien, vor allem der schlechten Wasserlöslichkeiten, wurden weitere Monomere untersucht. Für die Co-Polymerisate von Monomer 4 und Monomer 3 zeigten sich ähnliche Ergebnisse wie für Monomer 4 und Monomer 3 selbst. Auch diese beiden Stoffgruppen erfüllen somit nicht die Grundanforderungen, die wir an die Rohstoffe stellen müssen.

In den anschließenden Versuchen zeigte sich dann, dass das Monomer 1 eine ausreichend hohe Wasserlöslichkeit des Polymerisats (4400 mg/l als TOC, entsprechend ca. 7,3 g/l Polymerisat) aufweist.

Die Voruntersuchungen am EBI bestätigten unsere Erkenntnisse aus dem Labor weiter. Das Monomer 1 erwies sich im DOC-die-away-Test als leicht biologisch abbaubar (DOC-Abbaugrad innerhalb des 10-Tage-Fensters: 84 %), was im Zahn-Wellens-Test durch einen maximalen DOC-Abbaugrad von 96 % bestätigt wurde. Für die Monomer 1-Polymerisate wurde im DOC-die-away-Test der Abbaugrad 20 % nicht erreicht, im Zahn-Wellens-Test jedoch wurde, unabhängig von der Wahl des Photoinitiators, ein maximaler Abbaugrad von etwas über 30 % und somit der Nachweis über die inhärente biologische Abbaubarkeit erbracht. Dabei wurde das Ergebnis durch die Verwendung von voradaptiertem Schlamm oder durch Verlängerung der Testdauer auf 40 Tage nicht wesentlich verbessert. Auch die Art des Fotoinitiators scheint die Abbaubarkeit des Monomer 1-Polymerisat nicht wesentlich zu beeinflussen, wie Abbildung 2 zeigt.

Zusammenfassend haben diese ersten Voruntersuchungen ergeben, dass das Monomer 1 am besten hinsichtlich des Projektziels eingesetzt werden kann.

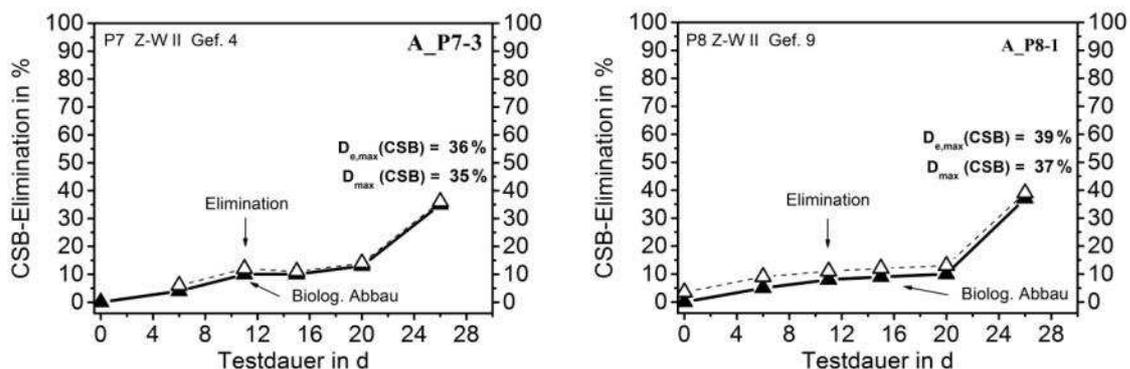


Abbildung 2: Elimination und biologischer Abbau im Zahn-Wellens-Test, quantifiziert mithilfe des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) [3], für Polymerisate von Monomer 1 nach Härtung unter Einsatz von Fotoinitiator 1 bzw. Fotoinitiator 2.

Allerdings wird die Wassergefährdungsklasse des monomeren Monomer 1 mit WGK=2 angegeben, wobei wir das Monomer durch eine radikalische Kettenpolymerisation zu einem polymeren Molekül reagieren lassen. Für das polymere Monomer 1 findet man keine Angaben für die Wassergefährdungsklasse.

In den bis dato durchgeführten Versuchen konnte aber noch nicht ermittelt werden, inwieweit sich die Wasserlöslichkeit der endgültigen Support-Rezeptur aus den Einzelrohstoffen ergibt. Weiterhin noch offen war zu diesem Zeitpunkt auch, wie sich die Wahl des Monomers auf die Abbaubarkeit der Gesamt Rezeptur auswirkt, die letztendlich aus einem Gemisch mit einem oder mehreren Inertstoffen und Photoinitiator besteht.

Sollte Monomer 1 dabei einen deutlich negativen Effekt hervorrufen oder aufweisen, so können ggf. noch die Monomere Monomer 3 und/oder Monomer 4 verwendet werden. Diese sind zwar bezüglich ihrer Wasserlöslichkeit deutlich schlechter als das

Monomer 1. Monomer 3 bringt allerdings den Vorteil, dass es eine gute mechanische Stabilität ausbildet und zu nahezu 100% abbaubar ist. Das Monomer 4 dagegen kann extrem große Mengen an Wasser absorbieren und vergrößert sein Volumen dabei um das Mehrfache, was die Ablösung vom Baumaterial ebenfalls begünstigt. Monomer 4 und Monomer 3 könnten wir also bei Bedarf anteilig mit in die Rezeptur einbauen.

Bei den Photoinitiatoren (PI) gab es nach Durchsicht der Sicherheitsdatenblätter mehrere Alternativen, wobei sich herausgestellt hat, dass wasserunlösliche PI definitionsbedingt eine geringe Wassergefährdungsklasse aufweisen. **Auf die Löslichkeit des Supportmaterials haben sie aufgrund des geringen Volumenanteils keinen negativen Einfluss.** Bevorzugt sind jedoch flüssige Photoinitiatoren mit niedriger Wassergefährdungsklasse und guter Abbaubarkeit.

In Tabelle sind 2 Photoinitiatoren mit zugehörigen relevanten Daten aufgeführt. Wie aus den Sicherheitsdatenblättern zu entnehmen ist, hat Fotoinitiator 1 eine sehr gute Wasserlöslichkeit, ist flüssig bei Raumtemperatur und kann bis zu 100% abgebaut/eliminiert werden. Fotoinitiator 2 ist fast genauso gut abbaubar, hat die Wassergefährdungsklasse 0, ist allerdings bei Raumtemperatur fest.

Handelsname	Kennz	WGK	Abbaubarkeit [%]	Wasserlöslichkeit [mg/l]	PNEC Kläranlage [mg/l]	Bioakkumulationspotenzial	Belebtschlamm EC20	Belebtschlamm EC50	Kleinlebewesen (Daphnien, usw.)	Fischtoxizität LC50
Fotoinitiator 1	Xn 22	1	90-100	13300	45	Anreicherung nicht zu erwarten 4-12 (56d) -	>450 mg/l (EC10/3h)	> 1000 mg/L (3h)	>119 mg/l	160 mg/l (48h)
Fotoinitiator 2	-	0	70-80	442	10	nicht nennenswert	>100 mg/l (3h)	>100 mg/l (3h)	53,9 mg/l (48h)	24 mg/l (96h)

Tabelle 2: Daten aus Sicherheitsdatenblättern der Photoinitiatoren

In Bezug auf die Löslichkeit zweier Rezepturen, die sich lediglich durch die Art des gewählten Fotoinitiators unterscheiden, konnten am EBI keine Unterschiede festgestellt werden (Abbildung 3).

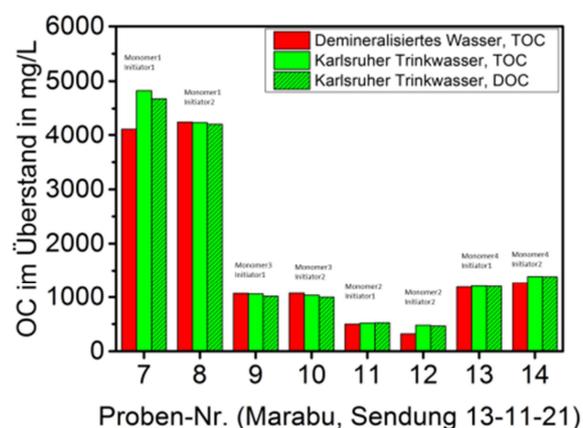


Abbildung 3: Löslichkeit verschiedener gehärteter Monomere gehärtet mit Fotoinitiator 1 bzw. Fotoinitiator 2. Angegeben ist die Konzentration des organisch gebundenen Kohlenstoffs [4] im Überstand von Ansätzen mit 10 g Polymerisat je Liter

Wasser. Die Konzentration des Polymerisats erhält man durch Multiplikation der OC-Konzentration mit 1,66 (P7, P8,) 1, 84 (P9, P10), 1,78 (P11, P12) oder 1,89 (P13, P14).

Aufgrund dieser Eigenschaften wurden Fotoinitiator 1 und Fotoinitiator 2 für die weiteren Versuche zur Rezepturentwicklung eingesetzt.

Die **Auswahl an Inertmaterialien** war zunächst deutlich größer als diejenige bei den Monomeren und den Photoinitiatoren. Allerdings stellte sich bei Betrachtung der Abbaubarkeiten und WGK (Wassergefährdungsklasse) aus den Sicherheitsdatenblättern bald heraus, dass einige Materialien nicht verwendet werden können. Materialien, welche eine Wassergefährdungsklasse grösser als 1 sollen definitionsgemäß nicht in die Umwelt gelangen.

Ein weiteres Kriterium außer der Wasserlöslichkeit stellt die Löslichkeit (oder bei Flüssigkeiten Mischbarkeit) der Inertmaterialien in Monomer 1, dem nach unseren Vorversuchen am besten geeigneten Monomer, dar.

Auf Basis der nach dieser Vorfilterung noch relevanten Stoffe wurden Materialproben bei Marabu vorbereitet und am EBI untersucht um zu ermitteln, welches Inertmaterial sich am besten in Kombination von Monomer 1 und Fotoinitiator 1 abbauen lässt. Dazu wurden Rezepturansätze auf Basis von Monomer 1 und Fotoinitiator 1 mit verschiedenen Inertmaterialien kombiniert. Die Mischungen wurden von Marabu vorbereitet, gehärtet und dem EBI zur Untersuchung der Abbaubarkeit übergeben.

Von den in Frage kommenden Inertmaterialien wurden Inertmaterial 1d, Inertmaterial 4 und Inertmaterial 3 im DOC-die-away-Test geprüft. Inertmaterial 1d erwies sich erwartungsgemäß als leicht abbaubar mit einem DOC-Abbaugrad innerhalb des 10-Tage-Fensters von 95 %. Inertmaterial 4 erreichte im Test nur einen Abbaugrad von 10%, und für Inertmaterial 3 war wegen stark um 0% schwankender Werte kein Abbau zu quantifizieren.

Das EBI wählte für die Versuchsreihe mit den gehärteten Mischungen den Zahn-Wellens-Test [2], einen Test mit hohem Abbaupotential, dessen Ziel die Ermittlung des maximalen Abbaugrads ist. Zur Quantifizierung des Polymerisats wurde zusätzlich zum DOC [4] der chemische Sauerstoffbedarf [3] („gelöster CSB“) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 und in Abbildung 4 gezeigt.

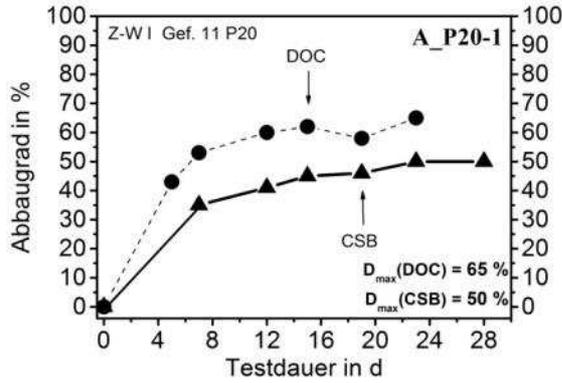
Aus der Reihe Inertmaterial 1a bis Inertmaterial 1e wurden nur stellvertretend Inertmaterial 1d und Inertmaterial 1a gewählt. Wir schließen, dass sich alle Inertmaterialien aus der Reihe 1 bzgl. ihrer Abbaubarkeit im Bereich der Molmasse von 200 bis 1.500 g/mol vergleichbar verhalten werden. Den Lieferantenangaben ist zu entnehmen, dass sich mit zunehmender Molmasse der Derivate der Inertmaterialien aus der Reihe 1 die Wasserlöslichkeit verschlechtert. Auch ist den Lieferantenangaben zu entnehmen, dass bis zu Inertmaterial 1e jedes Mischungsverhältnis mit Wasser realisieren lässt. Die Abbaubarkeit soll bis zum Inertmaterial 1e gegeben sein.

Probenmaterial	Zusammensetzung	Marabu-Kennung EBI-Kennung	Versuchskennung Bild-Bezeichn.	Maximaler Abbaugrad, D _{max}	Maximaler DOC-Eliminationsgrad, D _{e,max} (DOC)
Gehärtete Mischung mit Inertstoff	{45% Monomer 1 / 5% Fotoinitiator 1 / 50% Inertmaterial 2}	MB "Mischung 1, 24.10.14" EBI P21	Z-W I Gef. 8 A_P21-1	68 % (DOC) 53 % (CSB)	74 %
Gehärtete Mischung mit Inertstoff	{45% Monomer 1 / 5% Fotoinitiator 1 / 50% Inertmaterial 5}	MB "Mischung 2, 24.10.14" EBI P22	Z-W I Gef. 6 A_P22-1	57 % (DOC) 44 % (CSB)	61 %
Gehärtete Mischung mit Inertstoff	{45% Monomer 1 / 5% Fotoinitiator 1 / 50% Inertmaterial 1a}	MB "Mischung 3, 24.10.14" EBI P23	Z-W I Gef. 9 A_P23-1	69 % (DOC) 55 % (CSB)	73 %
Gehärtete Mischung mit Inertstoff	{45% Monomer 1 / 5% Fotoinitiator 1 / 50% Inertmaterial 1d}	MB "Mischung 4, 24.10.14" EBI P24	Z-W I Gef. 10 A_P24-1	69 % (DOC) 56 % (CSB)	72 %
Gehärtete Mischung mit Inertstoff	{45% Monomer 1 / 5% Fotoinitiator 1 / 50% Inertmaterial 4 G}	MB "Mischung 5, 24.10.14" EBI P25	Z-W I Gef. 5 A_P25-1	53 % (DOC) 48 % (CSB)	57 %
Gehärtete Mischung mit Inertstoff	{45% Monomer 1 / 5% Fotoinitiator 1 / 50% Inertmaterial 3}	MB "Mischung 6, 24.10.14" EBI P26	Z-W I Gef. 4 A_P26-1	20 % (DOC) 37 % (CSB)	27 %
Verdruckter Support	[[45% Monomer 1 / 10% Inertmaterial 1a / 5% Fotoinitiator 1 / 35% Inertmaterial 5 / 5% Inertmaterial 3]]	MB DBU02-42 EBI P20	Z-W I Gef. 11 A_P20-1	65 % (DOC) 50 % (CSB)	69 %

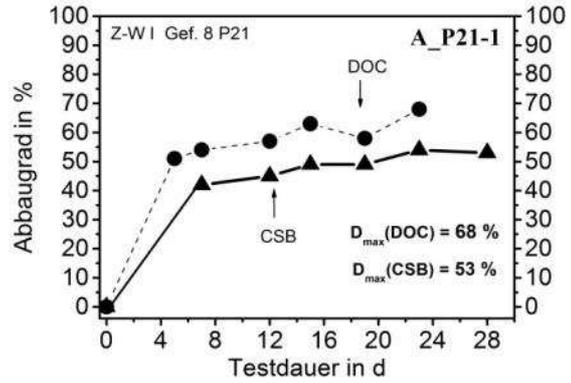
Tabelle 3: DOC-Abbaugrad verschiedener Basisrezepturen im Zahn-Wellens-Test

Diese Versuchsreihe führte zu folgenden, für das weitere Vorgehen relevanten Ergebnissen:

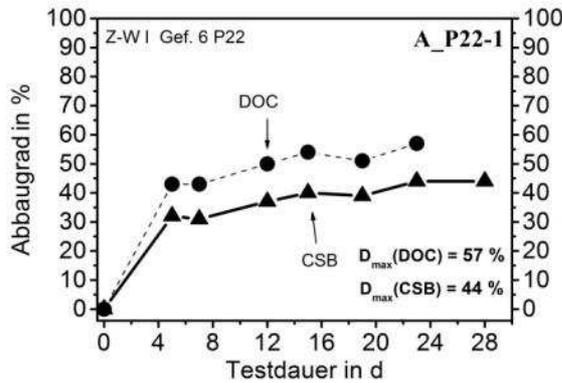
- In den Mischungen mit Inertmaterial 2 und den Inertmaterial 1 ist der Abbaugrad am höchsten, beinahe 70%.
- Mischungen von Monomer 1 und Fotoinitiator 1 mit Inertmaterial 5 und Inertmaterial 4 sind damit verglichen etwas schlechter abbaubar (ca. 55%).
- die Mischung mit Inertmaterial 3 liegt mit 20% sogar noch unter der Abbaubarkeit Monomer 1-Polymerisats ohne Inertstoff.



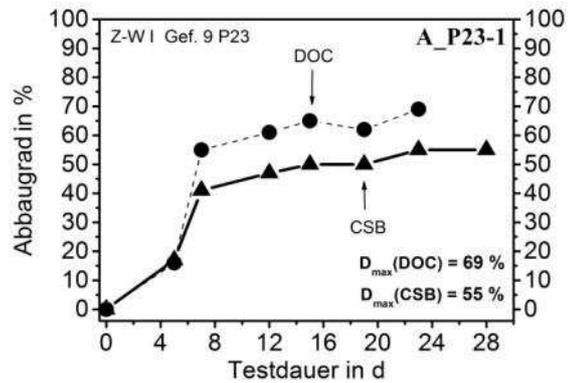
45% Monomer 1
 5% Initiator 1
 35% Inertmaterial 5
 10% Inertmaterial 1a
 5% Inertmaterial 3



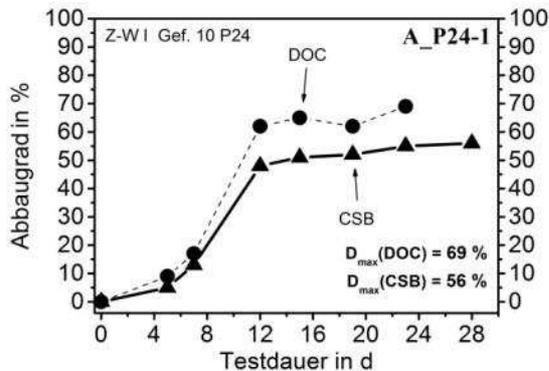
45% Monomer 1
 5% Initiator 1
 50% Inertmaterial 2



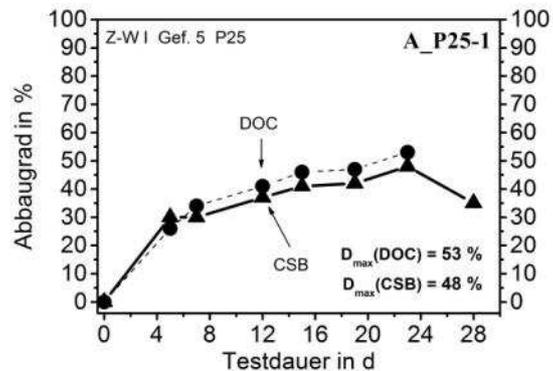
45% Monomer1
 5% Initiator1
 50% Inertmaterial5



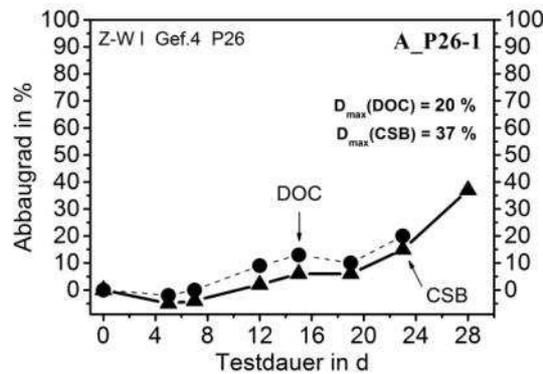
45% Monomer1
 5% Initiator1
 50% Inertmaterial1a



45% Monomer1
 5% Initiator1
 50% Inertmaterial1d



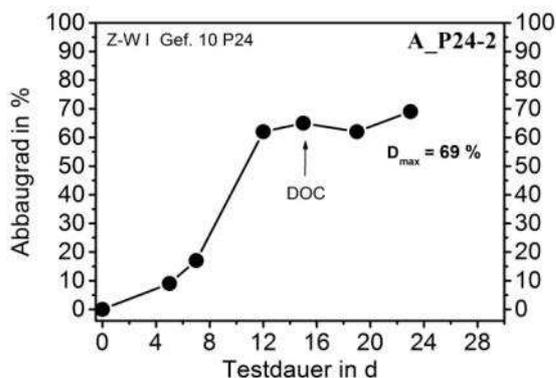
45% Monomer1
 5% Initiator1
 50% Inertmaterial4



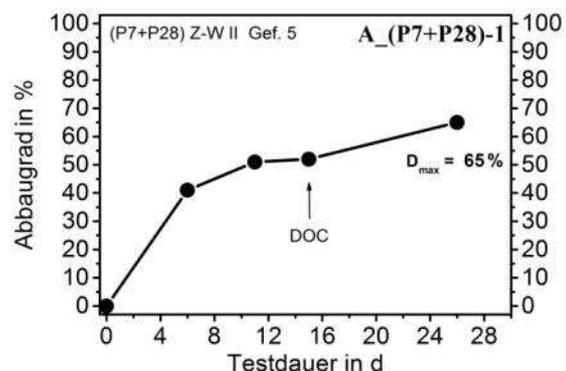
45% Monomer1
 5% Initiator1
 50% Inertmaterial3

Abbildung 4: Maximaler Abbaugrad unter aeroben Bedingungen, ermittelt mit dem Zahn-Wellens-Test, für ausgewählte mit Inertstoff gehärtete Mischungen und ein verdichtetes Supportmaterial. Mit $D_{max}(\text{DOC}) \geq 20\%$ erfüllen alle gezeigten Mischungen das Kriterium der inhärenten biologischen Abbaubarkeit (Nicht-Persistenz).

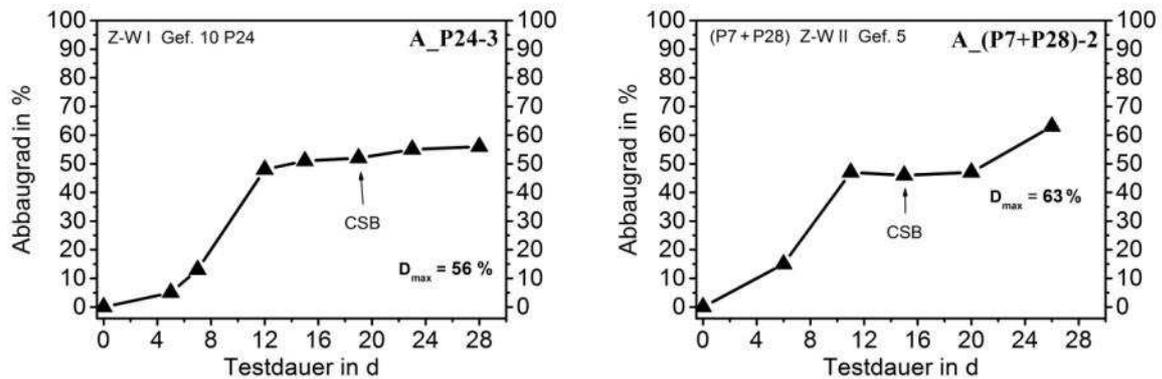
Abbildung 5 zeigt das Abbauverhalten für einen gehärteten Ansatz mit einem leicht biologisch abbaubaren Inertmaterial im Vergleich zum Abbauverhalten eines Testansatzes, der mit ungehärtetem Inertmaterial und gehärtetem Polymerisat als Mischung beaufschlagt wurde. Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit zeigt sich kein großer Unterschied im Abbauverhalten.



45% Monomer1
 5% Initiator1
 50% Inertmaterial1d



48% Monomer1
 2% Initiator1
 50% Inertmaterial1d



45% Monomer1
5% Initiator1
50% Inertmaterial1d

48% Monomer1
2% Initiator1
50% Inertmaterial1d

Abbildung 5: Biologischer Abbau eines Ansatzes aus Inertmaterial und Polymergerüst im Zahn-Wellens-Test. Links: Komponenten gemeinsam gehärtet. Rechts: ungehärtetes Inertmaterial im Gemisch mit gehärtetem Polymeren.

Mit dem Zahn-Wellens-Test lässt sich außer dem biologischen Abbaugrad auch der Anteil des Testguts abschätzen, der zusätzlich durch Sorption an den Klärschlamm eliminiert wird. Dieser betrug hier deutlich weniger als 20 %, in den meisten Fällen lag er im einstelligen Prozentbereich.

Der Anteil des Supportmaterials, der an den Belebtschlamm adsorbiert, gelangt in den anaeroben Faultrum und kann dort zu Methan und Kohlendioxid umgesetzt werden. Das Gas kann energetisch verwertet werden und einen Teil der in der Kläranlage benötigten Energie liefern.

Die am EBI durchgeführten Untersuchungen zur Hemmwirkung wässriger Überstände aus Löseversuchen an Polymerisaten (Testformat in Anlehnung an [5, 6]) ergaben außerdem, dass in den meisten Fällen schon bei einer Verdünnung der gesättigten Polymerisatlösung von 1:10 die Hemmwirkung auf die Respiration von Kläranlagen-Mikroorganismen im unkritischen Bereich von < 10 % liegt. Konzentrationen unterhalb dieses sog. EC₁₀-Werts werden in der Ökotoxikologie als nicht mehr wirksam bewertet. Dies gilt auch für den Sauerstoffverbrauch zur Ammoniumoxidation. Für die im Leuchtbakterientest (Testformat in Anlehnung an [7]) erfasste Bakterientoxizität einiger Polymerisatlösungen gilt dies bei einer Verdünnung von etwa 1:50. **Dies sind Bedingungen, die bei der Entsorgung der Supportlösungen leicht einzuhalten oder schon gegeben sind.**

Da die Inertmaterialien aufgrund des hohen Anteils an den Rezepturen die applikationsspezifischen Eigenschaften des Supports stark beeinflussen konnte aus diesen Ergebnissen allein aber noch keine endgültige Liste an geeigneten Inertmaterialien erstellt werden. Parallel zu den umweltrelevanten Untersuchungen am EBI untersuchten wir deswegen im Hause Marabu die Inertmaterialien auf ihre Tauglichkeit hinsichtlich ihrer mechanischen Stabilität.

Hierzu wurden die Inertstoffe aus Tabelle 3 (außer dem ungeeigneten Inertmaterial 3) auf einem Rheometer hinsichtlich ihrer Viskosität untersucht. Begonnen wurde mit der Messung bei einer Temperatur von 80 °C (maximale Drucktemperatur, die im Druckkopf realisierbar ist) und langsam bis auf 15 °C abgekühlt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

	Rheometer 80 -> 15°C kühlen			
	Visko 20°C	Visko 66°C	Visko 75°C	Schmp
Inertmaterial 2	55	7	6	x
Inertmaterial 5	1100	57	38	x
Inertmaterial 1a	65	11	9	x
Inertmaterial 1b	124	20	16	x
Inertmaterial 1c	188	29	23	17
Inertmaterial 1d	x	47	37	33
Inertmaterial 1e	x	81	63	39
Inertmaterial 4F68G	x	1350	1070	43

Tabelle 4: Temperaturabhängige Viskosität der Inertmaterialien

Aufgrund der Versuchsergebnisse konnten wir uns für die weiteren Arbeiten auf Inertmaterial 2, verschiedene Derivate von Inertmaterial 1 und evtl. Inertmaterial 5 beschränken, da diese alle folgenden Eigenschaften aufweisen:

- bei Raumtemperatur flüssig sind (der Support muss in der Kartusche und in den Schläuchen des Druckers flüssig sein)
- niedere Viskosität
- gute Verträglichkeit, Mischbarkeit, Löslichkeit in Monomer 1
- möglichst gute Abbaubarkeit und
- max. WGK 1

Anschließend wurde dann untersucht, ob durch die Kombination der verschiedenen Inertstoffe untereinander und mit dem Monomer 1 ein geeigneter Schmelzpunkt der Gesamtrezeptur im Bereich zwischen 35°C und 65°C dargestellt werden kann. Gleichzeitig sollte die Mischung bei einer Temperatur von 75°C eine Viskosität <20mPas haben, die beim Abkühlen rasch ansteigt um den Supportstrukturen zusätzliche Festigkeit zu geben.

Zunächst wurden die Viskosität der Inertmaterial 1 in 1:1-Mischung mit Monomer 1 vor der Härtung (also vor der Polymerisation des Monomer 1) untersucht. Die Messwerte in Tabelle 5 zeigt, dass es möglich ist, die oben geforderte Viskosität <20mPas zu erreichen. Mischungen aus Monomer 1 und Inertmaterial 1 können somit in den bekannten Druckern eingesetzt werden.

Bei der Härtung polymerisiert das Monomer 1 und bildet gemeinsam mit dem Inertstoff eine Matrix, die der Supportstruktur die benötigte Festigkeit gibt. Der

Inertstoff verändert sich dabei nicht und bestimmt aufgrund seines hohen Anteils nach der Polymerisation die Eigenschaften des gehärteten Supportmaterials.

	Monomer 1				
	Gp [°C]	[mPas] @20°C	[mPas] @66°C	[mPas] @75°C	Konsistenz
Inertmaterial 1c	<15	69	12	9,5	flüssig
Inertmaterial 1d	<15	87	15	12	flüssig
Inertmaterial 1e	<15	130	23	18	fest

Tabelle 5: Kombinationen von Monomer und Interstoff zur Untersuchung des „Gefrierpunktes“ und der Viskosität

Zur Bestimmung der mechanischen Stabilität wurden Mischungen verschiedener Inertstoffe untersucht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen aufgeführt. Von besonderem Interesse waren neben der Viskosität bei diesen Versuchen auch die erreichbaren Schmelztemperaturen, da diese die mechanische Festigkeit des gehärteten Supports beim Druckprozess (der in einer temperierten Kammer durchgeführt wird) bestimmen. **Es wird klar ersichtlich**, dass durch 1:1 Mischung von jeweils dem in der Kopfzeile angegebenen Inertstoff mit den in der linken Spalte angegebenen Inertstoffen **die Schmelztemperatur und die Viskosität über den erforderlichen Bereich eingestellt werden kann.** Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.

Tabelle 6: Mischung basierend auf Inertmaterial 2 zur Einstellung des „Gefrierpunktes“

	Inertmaterial 1a				
	Gp [°C]	[mPas] @20°C	[mPas] @66°C	[mPas] @75°C	Konsistenz
Inertmaterial 1c	<15	110	19	14	flüssig
Inertmaterial 1d	22	x	24	19	fest
Inertmaterial 1e	25	x	36	28	fest

Tabelle 7: Mischung basierend auf Inertmaterial 1a zur Einstellung des „Gefrierpunktes“

	Inertmaterial 5				
	Gp [°C]	[mPas] @20°C	[mPas] @66°C	[mPas] @75°C	Konsistenz
Inertmaterial 1c	<15	660	53	37	flüssig
Inertmaterial 1d	29	x	75	52	fest
Inertmaterial 1e	32	x	96	67	fest

Tabelle 8: Mischung basierend auf Inertmaterial 5 zur Einstellung des „Gefrierpunktes“

Vorsorglich wurde auch eine Vorauswahl an **Stabilisatoren** getroffen, die eingesetzt werden können, falls sich in den weiteren Arbeiten zeigt, dass bestimmte Rezepturen bereits ohne UV-Härtung unter den Bedingungen bei der Verarbeitung zu polymerisieren beginnen. Mit folgenden Stabilisatoren kann man dem entgegenwirken:

Name	WGK	Typ	Einsatzmenge	Schmp.	MW
Stabilisator1	1	HPAO	0,15 - 0,5	<-30°C	390.6
Stabilisator2	1	HPAO	0,05 - 0,3	12-15°C	424.75
Stabilisator3	0	HPAO	0,1 - 1,0	28°C	536.96

Tabelle 9: Stabilisatoren

Erste Versuche im Labor konnten die bessere Stabilität der Rezepturen bei Zugabe der Stabilisatoren bestätigen. In erster Linie werden wir bei Bedarf den Stabilisator 3 verwenden, da er hinsichtlich der Wassergefährdungsklasse günstig erscheint.

Bezüglich der Herstellungsverfahren bzw. der Verwendung der verschiedenen Gerätschaften mussten wir trotz der teilweisen Verwendung von Stabilisatoren keine Änderungen vornehmen. Die Löslichkeit der verschiedenen Rohstoffe war absolut ausreichend, sodass weiterhin auf Dreiwalzen, Perlmühlen etc. verzichtet werden konnte. Die Darstellung der Proben über Rührer, Dissolver und Shaker genügte vollkommen. Bevor die Materialien allerdings auf dem Drucker verdruckt wurden, wurden sie mit einem 1µm-Filter mit reduziertem Druck (Wasserstrahlpumpe) filtriert.

Letztendlich wurde noch das Verhalten der Komponenten bei der Härtung untersucht, insbesondere das Verhalten der Inertmaterialien (Füllmaterialien) in Kombination der UV-härtenden Monomeren. Tabelle 10 und Tabelle 11 zeigen beispielhafte einfache Kombinationen von wasserlöslichem/wasserquellbaren Monomer 4 mit Inertmaterial 1a bzw. Inertmaterial 1b.

Dabei konnten zwei deutlich unterschiedliche Erscheinungsbilder beim Aushärten beobachtet werden, die auch Auswirkungen auf das entstehende Produkt haben. So zeigt das eher niedermolekulare Inertmaterial 1 in Abmischung mit Monomer 4 bei der Härtung ein klares Objekt. Wird das Inertmaterial 1a jedoch gegen das längerkettige Inertmaterial 1b ausgetauscht, entstehen trübe oder sogar weiße Objekte. Die schrittweise Zugabe von Monomer 3 beeinflusst das Erscheinungsbild ebenfalls, da es in diesem Fall als eine Art Emulgator wirkt und die Verträglichkeit der Mischung verbessert wird.

	DBU02-01	DBU02-02	DBU02-03	DBU02-04	DBU02-05	DBU02-06	DBU02-07	DBU02-08	DBU02-09
Monomer 4	25,00	24,00	23,00	22,00	21,00	20,00	17,50	15,00	10,00
Monomer 3		1,0	2,00	3,00	4,0	5,0	7,5	10,0	15,0
Inertmaterial 1a									
Inertmaterial 1b	71,00	71,00	71,00	71,00	71,00	71,00	71,00	71,00	71,00
Fotoinitiator 1	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Summe	100,0								
klar/trüb	weiß	milchig	klar						
mechan. brüchig	bröselig	bröselig	bröselig	bröselig	bröselig	bröselig	Gummi	Gummi	Gummi
Durchhärtung	nein	nein	nein	nein	nein	nein	ja	ja	ja

Tabelle 10: Kombination Monomer 4 mit Inertmaterial 1b

	DBU02-11	DBU02-11	DBU02-12	DBU02-13	DBU02-14	DBU02-15	DBU02-16	DBU02-17	DBU02-18
Monomer 4	25,00	24,00	23,00	22,00	21,00	20,00	17,50	15,00	10,00
Monomer 3		1,0	2,00	3,00	4,0	5,0	7,5	10,0	15,0
Inertmaterial 1a	71,00	71,00	71,00	71,00	71,00	71,00	71,0	71,0	71,0
Inertmaterial 1b									

Fotoinitiator 1	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Summe	100,0								
klar/trüb	klar								
mechan. brüchig	Klebstoff	Klebstoff	Klebstoff					brüchig	brüchig!!!
Durchhärtung									
Viskosität bei 20°C 500/s	265								87
Viskosität bei 70°C 500/s	29								11

Tabelle 11: Kombination Monomer 4 mit Inertmaterial 1a

Diese optische Erscheinung wirkt sich jedoch auch auf das mechanische Verhalten und die Trocknung der Schichten aus. Dabei trocknen bei den klar härtenden Supportstrukturen auch dicke Schichten komplett aus. Jedoch handelt es sich bei dem fertigen Teil um eine klebrige Masse.

Bei den weiß härtenden Supportstrukturen trocknet nur die oberste Schicht (weiteres UV-Licht wird vermutlich durch diese Schicht blockiert) und es entstehen Festkörper mit relativ harten, brüchigen mechanische Eigenschaften. Darunter bleibt ungehärtetes flüssiges Produkt.

Dieses unterschiedliche Verhalten lässt sich nicht alleine durch die unterschiedlich langen Molekülketten des Inertmaterial 1 erklären sondern resultiert eindeutig durch das unterschiedliche Verhalten beim Trocknen. Welches Erscheinungsbild letztendlich für uns das bessere ist, lies sich zu diesem Zeitpunkt nicht klären. Sogar bei diesen chemisch sehr ähnlichen Substanzen Inertmaterial 1a und Inertmaterial 1b resultierten unerwartet unterschiedliche Ergebnisse beim Härten.

Das Inertmaterial 3 härtete in dicken Schichten in Verbindung der wasserlöslichen Acrylaten unter extremer Hitzeentwicklung. Hier konnten beispielsweise dicke Schichten in keiner vernünftigen Form gehärtet werden. Vielmehr begann die Lösung durch die enorme Hitzeentwicklung zu kochen und es entstand eine Art harter Schaum. Inertmaterial 3 spielte allerdings wegen seiner sehr schlechten Abbaubarkeit sowieso keine Rolle mehr für das Projekt.

AP 1.3 Auswertung der Phase I

Nach Abschluss der Versuchsreihen wurden die Ergebnisse analysiert und derart aufbereitet, dass sie als Datenbasis für die späteren Untersuchungen dienen können. Anhand der erhaltenen Ergebnisse konnten sehr früh die Festlegung der für Phase II relevanten Stoffgruppen, die Ausarbeitung einer detaillierten Versuchsplanung sowie ein Review des geplanten Lösungsansatzes erfolgen.

Aus den Materialvoruntersuchungen konnten dabei

- mehrere Photoinitiatoren,
- ein zu bevorzugendes, UV-härtendes Monomer 1 sowie zwei konkrete Alternativen falls sich dieses in den noch ausstehenden Arbeiten als nicht geeignet herausstellen sollte,
- wiederum mehrere „Füllstoffe“ und
- ggf. benötigte Stabilisatoren

identifiziert werden (siehe auch Tabelle) die im Sinne des Projektziels (wasserlöslich nach Aushärten, abbaubar in der Kläranlage, Erfüllung der verfahrenstechnischen Anforderungen) genutzt werden können.

	Monomer	Initiatoren	flüssiges Inertmaterial	festes Inertmaterial	Stabilisator
bevorzugt	Monomer 1	Fotoinitiator 1	Inertmaterial 2 Inertmaterial 1a Inertmaterial 1b Inertmaterial 1c	Inertmaterial 1d Inertmaterial 1e	
zur Wahl	Monomer 3 Monomer 4	Fotoinitiator 2 Fotoinitiator 3	Inertmaterial 5		Stabilisator 1 Stabilisator 2 Stabilisator 3

Tabelle 12: Material-„Baukasten“ aus den Vorversuchen

Monomer 1 ist UV-reaktiv und als Polymerisat trotzdem wasserlöslich. Da es bzgl. der Abbaubarkeit in der Kläranlage der kritische Rezepturanteil ist, sollte nur die Menge verwendet werden, die unbedingt technisch notwendig ist (Stabilität, UV-Reaktivität).

Mit Fotoinitiator 1 haben wir einen Fotoinitiator zur Verfügung, der bis zu 100% abbaubar ist und eine gute Wasserlöslichkeit aufweist.

Außerdem stehen uns verschiedene wasserlösliche Inertstoffe zur Verfügung, die alle gut wasserlöslich sind und gut abbaubar sind. Bzgl. ihres Schmelzpunktes decken diese Produkte einen weiten Bereich ab, wodurch die Möglichkeit entsteht, einen geeigneten Gefrierpunkt einer Mischung einzustellen.

Falls eine Stabilisierung des flüssigen Supportes notwendig sein sollte, stehen uns außerdem Stabilisatoren mit geringer Wassergefährdungsklasse zur Verfügung. Keiner der von uns in den Vorversuchen in die engere Auswahl gezogenen Rohstoffe ist als fischtoxisch ausgewiesen.

AP 2 – Rezepturvorentwicklung

AP 2.1 Entwicklung druckrelevanter Rezepturen

Nach der Festlegung auf relevante Rohstoffe in AP 1 erfolgte die Entwicklung der Rezepturen für die Materialien. Dazu wurden zunächst Versuche nur an den Materialien an sich, d. h. ohne Einsatz im Drucker, durchgeführt. Es wurden erste UV-reaktive Mischungen realisiert, die möglichst eine Viskosität von <20mPas bei 80°C haben und bei Raumtemperatur flüssig sind.

Zunächst bestanden diese Rezepturen nur aus Fotoinitiator, Monomer und Inertstoffen:

1.) *Photoinitiator:* *Fotoinitiator 1* *ca. 5%*

Es muss so viel Initiator eingesetzt werden, damit der Support sicher und vollständig polymerisiert. Überschüssiger Initiator bringt keine Vorteile und liegt als unnötiger ‚Füllstoff‘ ungebunden im Supportmaterial vor.

2.) *Härtbares Material:* *Monomer 1* *ca. 30-50%*

Obwohl polymerisiertes Monomer 1 nach unserem Kenntnisstand das am besten wasserlösliche UV-härtende Monomer ist, ist es im Vergleich zum Inertmaterial 1 rel. schlecht löslich. Deshalb sollte nur die notwendige Menge verwendet werden. Auch bzgl. der Abbaubarkeit sollte die Menge an Monomer 1 niedrig gehalten werden.

Für die mechanische Stabilität ist Monomer 1 (oder generell UV-härtendes Material) jedoch maßgebend. Je tragfähiger der Support sein soll, umso mehr Monomer 1 muss verwendet werden.

3.) *Inertmaterial:* *Inertmaterial 1d* *ca. 45-64%*

Aus der Reihe der Inertmaterialien scheint für unser Vorhaben das Inertmaterial 1d am besten geeignet zu sein. Es schmilzt aufgrund seines Schmelzpunktes deutlich weniger aus als Inertmaterial 1a oder Inertmaterial 1b und gibt im Bauprozess dadurch eine bessere Stabilität des Bauteils. Problematisch ist aber die Stabilität des Supportmaterials **vor** dem Verdrucken und in den Zuleitungen im Drucker bis zu den beheizten Druckköpfen. Inertmaterial 1d und dessen Mischungen ‚frieren‘ schneller ein (deswegen auch die bessere Tragfähigkeit des Supportes), was natürlich nicht **vor** dem Verdrucken passieren darf. Bei ggf. Schwierigkeiten muss ein Teilersatz durch Inertmaterial 1a oder Inertmaterial 2 erfolgen.

Tabelle 13 zeigt einen Reihenversuch von Ansätzen mit verschiedenen Mengenverhältnissen zwischen Inertmaterial 1d und Monomer 1. Der „Schmelzpunkt“ wurde in diesem Reihenversuch bestimmt, indem die Viskosität des Supportes mit Hilfe eines Kegel-Platten-Viskosimeters bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde. Dabei wurde bei einer Temperatur von 80°C begonnen und langsam auf 15°C abgesenkt. Um eine möglichst gute Stabilität bei möglichst guter Wasserlöslichkeit zu erreichen, sollte viel Inertmaterial 1d eingesetzt werden. Der Ansatz DBU05-20-01 mit einem Gehalt an 65% Inertmaterial 1d hat jedoch beispielsweise einen Gefrierpunkt von 20°C und würde sicher schon in der Kartusche und in den Zuleitungen einfrieren.

Weitere Additive im Supportmaterial mussten in diesem Projektstadium nicht eingesetzt werden. Ggf. müssen später noch Additive zugegeben werden, beispielsweise wenn beim Verdrucken des Supportmaterials Probleme bzgl. Satellitenbildung, Sprühnebel etc. auftreten.

	DBU05-20-01	DBU05-20-02	DBU05-20-03	DBU05-20-04	DBU05-20-05	DBU05-20-06	DBU05-20-07
	22	23	24	25	26	27	28
Rohstoffname							
Initiator1	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Monomer1	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0
Inertmaterial1d	65,0	60,0	55,0	50,0	45,0	40,0	35,0
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Viskosität bei 20°C kühlen	145	125	110	95	79	69	59
Viskosität bei 70°C kühlen	20	18	16	14	13	11	10
Gefrierpunkt	20°C	18°C	<15°C	<15°C	<15°C	<15°C	<15°C
	-----> hart, spröde ----->						
	-----> Durchtrocknung ----->						
	-	-	-	0	0	+	+

Tabelle 13: Gefrierpunkte in Abhängigkeit der Menge an Inertmaterial 1d

Die Vorgehensweise zur Herstellung wurde folgendermaßen festgelegt:

Zunächst muss das reaktive Monomer (Monomer 1) in den Ansatzbehälter eingewogen werden. Anschließend folgen die Inertstoffe und – falls notwendig – der Stabilisator. Diese Mischung wird mit einem Rührer homogenisiert.

Abweichend von der ursprünglichen Planung wurden mit den eben genannten Materialien dann schon erste Druckversuche durchgeführt. **Sie haben gezeigt, dass die Materialien in einem 3D-Drucker der Firma Objet prinzipiell verdruckt und gehärtet werden können.** In einem einfachen Aufbau (Abbildung 6) konnte auch gezeigt werden, dass das Supportmaterial durch Lagerung in temperiertem Leitungswasser (30°C) gelöst werden kann. Der Vorgang dauerte mit den ersten Rezepturen allerdings ca. 5-7 Tage.

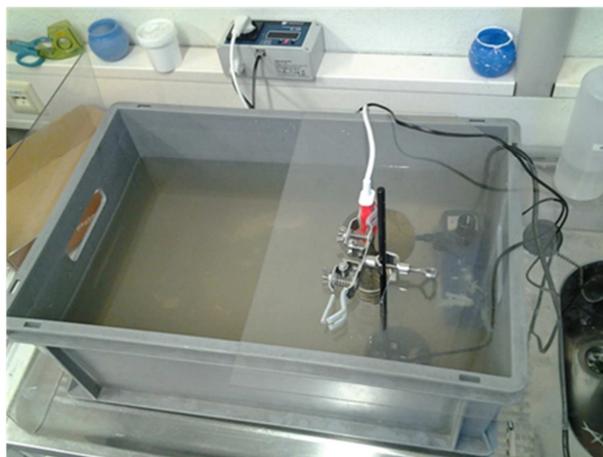


Abbildung 6: Wasserbad mit Temperierung und Strömungspumpe

Mit den Materialien konnten also die bekannten Anforderungen des Druckverfahrens "im Groben" erfüllt werden. Abbildung 7 zeigt drei gedruckte Standard-Gitterstrukturen nach Lagerung in Leitungswasser.



Abbildung 7: Löslichkeit verschiedener Gitterstrukturen

Mit diesen Bauteilen konnten dann auch erste Versuche zum Ablösen des Supports durchgeführt werden. Dazu wurde ein Behälter aus Kunststoff (Abbildung 6) mit einem Fassungsvermögen von ca. 20 Liter Wasser mit einer Teichpumpe zur Erzeugung einer gleichmäßigen Strömung und einem geregelten Tauchsieder zur Temperierung ausgestattet. Bei verschiedenen Versuchen hat sich ergeben,

- dass eine auf das Bauteil gerichtete Strömung zur Entfernung des Supportes von Vorteil ist
- eine Temperaturerhöhung des Wasserbades aber nicht die zu erwartende deutliche Beschleunigung des Lösevorganges bringt

Bzgl. der Temperaturerhöhung muss man jedoch erwähnen, dass bisher nur Temperaturen bis 35°C getestet wurden. Bei noch höheren Temperaturen besteht aktuell Gefahr, dass sich die gefertigten Bauteile verziehen.

Der Härtingsverlauf kann über die Verwendung verschiedener Inertmaterialien aus der Reihe 1a bis 1e eingestellt werden. Die eigentliche Härtung (durch UV-Licht) unterscheidet sich dabei im Grunde nicht. Allerdings verhalten sich die Inertmaterialien aus der Reihe 1 je nach Kettenlänge unterschiedlich. Die kurzkettigen bleiben nach dem Drucken (bei Raumtemperatur) flüssig und können ausschwitzen. Oder das gehärtete Supportmaterial bleibt sogar nach dem Härtungsvorgang (je nach der eingesetzten Menge an kurzkettigen Inertmaterial 1) pastenartig. Bei der Verwendung von Inertmaterial 1d oder längerkettigen Inertmaterial 1 friert das Inertmaterial nach dem Härtungsvorgang der Monomere und der anschließenden Abkühlung ein.

Für die mechanische Härte des Supportmaterials ergeben sich zwei Möglichkeiten.

1. Wir stellen den Support relativ weich ein und erhalten einen pastenähnlichen Support
Positiv: mechanische Entfernbarkeit und Wasserlöslichkeit
Negativ: mechanische Stabilität für das Objekt eher schlecht und man muss mit einer Netzstruktur aus Baumaterial arbeiten
2. Wir stellen den Support relativ hart ein (seifen- oder wachsartig)
Positiv: Stabilität für das zu druckende Objekt ist besser gegeben

Negativ: mechanische Entfernung ist nicht möglich und die Wasserlöslichkeit ist schlechter

Die Wasserlöslichkeit der gedruckten Supportmaterialien ist sehr gut, so lange sie unter Laborbedingungen gedruckt werden. Sobald Baumaterial parallel verdrückt wird (also im Prozess auf dem Drucker) läuft das Auflösen langsamer ab und es bildet sich eine weiche, gallertartige Schicht um das Objekt, die sich nicht ohne mechanische Arbeit entfernen lässt.

Die Trennung in Supportmaterial und Baumaterial innerhalb eines gedruckten Körpers zeigt ebenfalls noch Probleme. Supportmaterial, welches im Labor für sich gehärtet wurde, löst sich problemlos und schnell in Leitungswasser. Dasselbe Material löst sich nicht oder deutlich langsamer, wenn es auf dem Drucker im Prozess in Kombination mit dem Baumaterial verdrückt wurde. Hier scheinen Satelliten des Baumaterials und/oder Sprühnebel eine Rolle zu spielen. Außerdem bleibt um das eigentliche Bauteil eine glibberige Schicht aus (wahrscheinlich) verunreinigtem Supportmaterial bestehen. Diese kann bestenfalls abgebürstet oder gestrahlt werden.

Die mechanische Entfernbarkeit des wasserlöslichen Supportmaterials scheint sehr schwer zu realisieren sein. Materialien, welche sehr gut entfernbar sind, verhalten sich ähnlich einer Paste (vgl. Schuhcreme). Sie geben dem Bauteil eine zu geringe Stabilität während des Druckprozesses. Materialien, welche eine ausreichende Stabilität geben sind dagegen wachsartig, hart und können nicht mechanisch entfernt werden. Hier muss man also bei pastenartigen Materialien mit einem Gitter aus Baumaterial arbeiten oder die Entfernung des Supportes ausschließlich durch die gute Wasserlöslichkeit erreichen.

Es zeigte sich auch, dass das Inertmaterial, das sich nur lose in der Supportstruktur befindet nach außen dringen kann. Je kurzkettiger die Inertmaterialien 1 gewählt werden, umso größere Mengen können schneller ausschwitzen und an verschiedenen Stellen des Prozesses Probleme bereiten.

AP 2.2 Untersuchung der Rezepturen beim Verdrücken

Das bis dato entwickelte Versuchsmaterial diente als Ausgangspunkt für umfangreiche Versuchsreihen, bei denen im Labor auf einem 3D-Drucker verschiedenste Teststrukturen realisiert wurden.

Dabei hat sich ergeben, dass die Menge an kurzkettigen Inertmaterial 1 möglichst niedrig gehalten werden sollte. Sonst kann das zu unangenehmen Verschmutzungen während des Bauprozesses führen,



Abbildung 8: Beispiele für Ausschwitzen und/oder Schmelzen eines Supportes bzw. zu geringe Stabilität des Gitters bzw. des Supportmaterials

Da sämtliche Supportmaterialien in den Vorversuchen problemlos gehärtet werden konnten, verzichteten wir auf Versuche bzgl. unterschiedlicher Belichtungsdauer etc.

Nach dem Drucken zeigte sich zunächst, dass das von uns entwickelte Material noch deutlich empfindlicher gegenüber Wärmeeintrag aus dem Druckprozess ist als die herkömmlichen Supportmaterialien. Dies bedeutet, dass es sich bei den herrschenden Temperaturen im Bauraum (bis zu ca. 35-45°C) verformt, schmilzt und somit seine stabilisierende und tragende Funktion für das Baumaterial verliert. Damit war eine formtreue Bauteilherstellung zunächst nicht möglich (Abbildung 9).

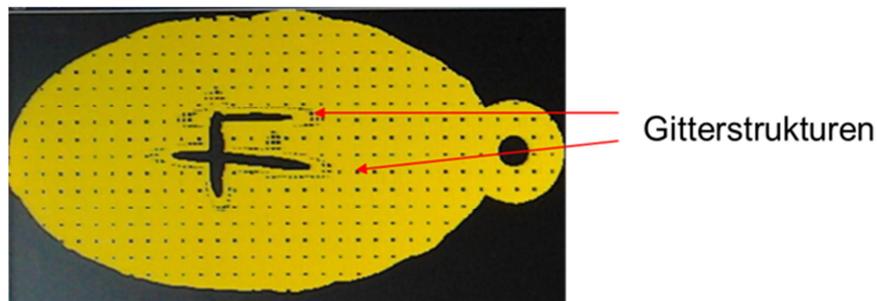


Abbildung 9: Unschärfe Baumaterialstruktur durch schlecht stabilisierenden Support

Des Weiteren haben wir während der durchgeführten Versuche festgestellt, dass die Stabilisierung der Supportbereiche im Stand der Technik wohl über die Beimengung von Baumaterial in die Supportstruktur erfolgt und nicht allein durch das Supportmaterial bestimmt wird. Allerdings ist das Baumaterial sinngemäß nicht wasserlöslich und verschlechtert auch schon in den Grenzflächen die Wasserlöslichkeit der Supportstruktur. Ohne dieses Baumaterial ist der Aufbau allerdings zu instabil und wird im Bauraum durch Temperatur verformt.

Wir haben sehr rasch erkannt, dass für den Aufbau des Supportgitters eine große Bandbreite an Einstellungen in den Druckersteuerungen – insgesamt bestimmen bei Objekt beispielsweise ca. 20 Parameter die Beimengung von Baumaterial in die Supportstrukturen – vorgesehen ist und die Stabilität der Supportstrukturen neben der Rezeptur auch durch die Baustrategie beeinflusst wird. Außerdem sind in der

Software des Druckers verschiedene Gittertypen vorgegeben, welche hinsichtlich ihrer Parameter variiert werden können.



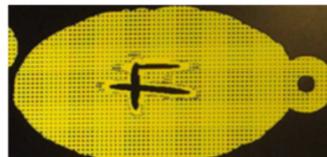
step grid



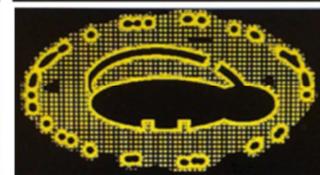
direct grid



full membrane grid



screen membrane grid



none

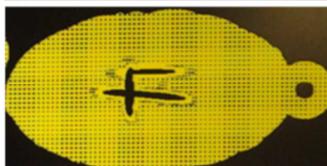


Abbildung 10: unterschiedliche Gitterarten für Supportstrukturen (gelb: Supportmaterial, schwarz Baumaterial)

Wir haben dann Untersuchungen durchgeführt, um den Einfluss von Baustrategie und Supportmaterial auf das Druckergebnis zu ermitteln. Dabei konnten wir zeigen, dass wir wasserlösliche Supportstrukturen ohne Gitterstruktur mit sehr guter Wasserlöslichkeit drucken können. Diese haben aber eine zu geringe Stabilität bzw. sind zu temperaturempfindlich und schmelzen im Druckraum.

Im Gegensatz dazu konnten wir Supportstrukturen mit ausreichender Stabilität (mechanisch und thermisch) drucken, wenn wir die Standard-Gitter-Strukturen, wie sie der Druckerhersteller vorgibt, verwendeten. In diesem Fall war jedoch die Wasserlöslichkeit deutlich zu schlecht/langsam, sodass trotz mechanischer Nacharbeit eine Wasserlagerung von ca. 7 Tagen notwendig ist.

Um dieses Problem zu lösen wurden mehrere Lösungsansätze untersucht. Zunächst wurde ein Verfahren analysiert, bei dem eine aus Baumaterial bestehende dünne Hülle um das zu druckende Objekt realisierbar wird, welche den (zu flüssigen und temperaturanfälligen) Support ähnlich einer Eierschale am Fließen hindert. Ein erster Vorversuch, allerdings mit herkömmlichen Materialien, zeigte die prinzipielle Machbarkeit des Ansatzes (Abbildung 11).



Abbildung 11: Vorversuch zur Realisierung einer „Eierschalenstruktur“. Links die gedruckte Hülle nach dem Druckvorgang, in der Mitte das Objekt mit Support nach Entfernung der Hülle und rechts das gedruckte Objekt nach Supportentfernung.

AP 2.3 Untersuchung der Verfahrensmöglichkeiten zur Entfernung des Supportmaterials

Parallel zu den Druckversuchen wurden die dabei entstehenden Testdrucke dazu verwendet, das "Löseverfahren" für den Support zu untersuchen und anzupassen. Der Parameterraum dafür wurde gezielt größer gewählt als für das enge Ziel "wasserlöslicher Support" letztendlich notwendig, da nur dadurch die Grenzen der Verfahren untersucht werden können.

Sehr frühzeitig mussten Lösungen gefunden werden für

- eine leistungsstarke Umwälzung, um zu vermeiden, dass gequollener Support eine Auflösung verzögert,
- die Möglichkeit zur Temperierung und
- ausreichendes Volumen, um eine Sättigung des Wassers zu vermeiden.

Die Grundlagenversuche dazu wurden in einem Wasserbecken mit den Abmessungen (Breite x Tiefe x Höhe) 60 x 40 x 22 cm durchgeführt. Erste Versuche zeigten eine annehmbare Umwälzung, jedoch verstopfte die Pumpe relativ schnell mit Support-/Baumaterialresten, was es erforderlich macht, die Pumpe regelmäßig zu reinigen.

Anschließend wurden Versuche durchgeführt, ob es möglich ist, den Lösevorgang mittels erhöhter Temperatur zu beschleunigen. Dazu wurde das Becken beheizt. Erste Versuche verliefen gut, jedoch verstopfte die zunächst eingesetzte Pumpe relativ schnell und nach kurzer Zeit war der Magnet des Motors gebrochen und die

Pumpe außer Funktion. Mit einem überarbeiteten Aufbau konnten die Versuchsreihen dann erfolgreich durchgeführt werden.

Hauptziel war zunächst, eine passende Druckereinstellung zu finden, bei der das mitgedruckte Stützgitter möglichst geringen Einfluss auf den Lösevorgang hat. Hierzu wurden zunächst Druckversuche gemacht, um die verschiedenen Parameter des Druckprozesses zu untersuchen.

• *Untersuchung der Wasserlöslichkeit der gehärteten Materialien sowohl isoliert (also nur Support) wie in Verbindung mit Baumaterial*

Die Löslichkeit der Supportmaterialien innerhalb eines bestimmten Zeitraumes (ca. 2-6h) ist mit isoliert gehärteten Supportmaterialien durchaus zu erreichen! Auch die Tragfähigkeit der Supportmaterialien kann gewährleistet werden.

Problematisch bleibt das schlechtere Lösungsverhalten des Supportmaterials, sobald es mit dem Drucker (also in Verbindung mit dem Baumaterial) gedruckt wird. Hier wird die Löslichkeit deutlich herabgesetzt.

Wir vermuten, dass das Baumaterial keine saubere Tropfenformen bildet und zum Ausbilden von Satelliten und/oder Sprühnebel neigt und somit das Supportmaterial verunreinigt wird. Das unlösliche Baumaterial verunreinigt also das eigentlich wasserlösliche Supportmaterial.

• *Untersuchung der Verfahrensgrenzen durch Variation der Prozessparameter (Temperatur, pH-Wert, Zugabe von Reinigungsmitteln, Strömung, Ultraschalleinsatz), ggf. Realisierung geeigneter Laboraufbauten*

Der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit des Supportmaterials (bei gedruckten Strukturen) konnte noch nicht abschließend bewertet werden. In dem relativ engen Temperaturbereich von ca. 20-35°C konnte kein entscheidender Vorteil der Temperaturerhöhung festgestellt werden. Eine weitere Erhöhung der Temperatur ist auf Grund der relativ schlechten Temperaturbeständigkeit der Baumaterialien problematisch.

Die Verwendung von Reinigungsmittel (Spülmittel) brachte keine Verbesserung der Löseversuche.

Die Erhöhung des pH-Wertes (Zugabe NaOH) würde sicher helfen, den Support schneller zu lösen. Allerdings widerspricht dies unserem Projektziel. Damit das Waschwasser problemlos direkt in die Kanalisation gelassen werden kann, sollte möglichst ein pH-Wert von ca. 7 gewährleistet werden!

Die zusätzliche Verwendung von Ultraschall wurde in einem einfachen Versuch ausprobiert und zeigte zunächst keinen entscheidenden Vorteil. Dies sollte aber sicher später noch einmal untersucht werden, ob es wirklich keinen Vorteil bringt, da ein Wettbewerber (Fa. Keyence) die Unterstützung durch Ultraschall empfiehlt.

Bei den Arbeiten der APs 2.2 und 2.3 wurden insgesamt die nachfolgend dargestellten Zwischenergebnisse aus den ersten Druckversuchen erzielt:

1.) DBU05-21-01 auf einer Eden 250

Support scheint tragfähig und stabil zu sein. Eine gewisse Klebrigkeit führt jedoch dazu, dass Material in die Rollerwanne gezogen wird und das Ansaugrohr verstopft, weshalb sich weiterer Support großflächig im Drucker verteilt



Abbildung 12: rechts ist der Roller bzw. die dem Roller zugehörige Rakel und Abfuhrsystem durch zu klebriges Supportmaterial verklebt; links ist das dadurch resultierende Verschmutzen im Druckraum zu erkennen

Hier muss z.B. die Klebrigkeit des Supportes verbessert werden, so dass der Roller nicht mehr verkleben kann.

2.) DBU04-11

Viskosität bei 20°C: 87 mPa*s

Viskosität bei 70°C: 13,2 mPa*s

Support härtet fest und klebt nicht. In Wasser löst er sich relativ schnell anfänglich relativ schnell und quillt später gelatineartig



Abbildung 13: gelatineartiges Quellen; im Prozess extrem schwer zu entfernen

Beim Versuchsansatz DBU04-11 muss die Wasserlöslichkeit des gedruckten Supportes verbessert werden. Hier könnte die schlechte Wasserlöslichkeit an der zu schlechten Verdruckbarkeit des Baumaterials (Satellitenbildung) liegen?!

3.) DBU04-12

Viskosität bei 20°C: 68 mPa*s

Viskosität bei 70°C: 10,6 mPa*s

Der Support kann problemlos verdrückt werden. Er härtet fest und klebt nicht. Ein gewisser Abstoßungseffekt kann immer wieder beobachtet werden. Evtl. könnte dies an einer zu großen Differenz der jeweiligen Oberflächenspannung liegen. Der Support weicht in Wasser schnell auf, wird kaugummiartig und löst sich dann aber auf.



Abbildung 14: Die Kompatibilität zwischen Baumaterial und Support muss geprüft und ggf. angepasst werden. Links sind Abstoßungseffekte erkennbar

4.) DBU04-15

Viskosität bei 20°C: 71 mPa*s

Viskosität bei 70°C: 11,1 mPa*s

Der Support kann problemlos verdrückt werden. Er härtet fest und klebt nicht. Ein Verschmieren beim Rollern oder Ausschwitzen auf der Plattform konnte nicht beobachtet werden.

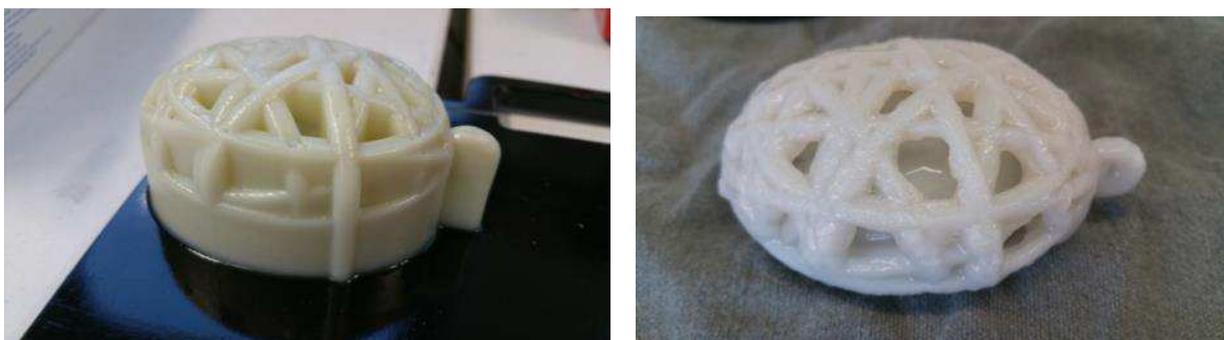


Abbildung 15: links perfekte Stabilisierung des Supportes ohne Ausschwitzen; rechts die aktuell typische Schwierigkeit, dass sich der Support in direkter Umgebung des Baumaterials schlecht löst

Im Wasser zieht der Support Schlieren und löst sich relativ schnell. Ein Großteil hat sich schon nach einer Stunde gelöst. Das Material ist relativ fest, bei mechanischer Einwirkung mit dem Spatel erkennt man, dass der Support schichtweise aufgebaut ist. Jedoch sieht man wie bei den Vorversuchen auch, dass an den Grenzen zum

Baumaterial eher eine Quellung und keine Auflösung stattfindet. Wie bereits beschrieben, findet wohl eine teilweise Vermischung mit Baumaterial statt. Dies könnte sowohl durch Verfließen an den Grenzflächen als auch durch Sprühnebel/Satellitenbildung beim Druckprozess passieren.



Abbildung 16: Nach der Trocknung verbleiben Supportreste am Baumaterial

Es verbleibt bisher immer noch ein eher stark gequollener Film am Bauteil, der nach Trocknen durchsichtig und dünner, aber relativ fest wird.

5.) DBU04-20

Der Support kann problemlos verdrückt werden. Er härtet fest und klebt nicht. Folgende Bilder beschreiben den Lösevorgang im Wasserbad des Materials innerhalb von 4 Stunden. Bei diesem Versuchsmodell kommen baubedingt nur geringe Vermischungen vom Supportmaterial mit Baumaterial vor. Die Löslichkeit ist hier deutlich besser.



Abbildung 17: Vergleich eines Testobjektes zur Löslichkeit des Supportmaterials. Links vor Wasserlagerung, rechts nach 4h Wasserlagerung

AP 2.4 Auswertung der Phase II

Nach Abschluss der eben gezeigten Versuche wurden die Ergebnisse analysiert und derart aufbereitet, dass sie als Datenbasis für die noch ausstehenden Arbeiten dienen können.

Insgesamt haben wir folgende Rezepturansätze identifiziert, mit denen die Entwicklung nach Beendigung des Projektzeitraums fortgesetzt wird:

Rohstoffname	DBU04/11	DBU04/12	DBU04/15	DBU04/20	DBU05/21/01
Monomer 1	40,00	45,00	45,00	45,0	48,0
Inertmaterial 2		7,50	7,50	15,0	10,0
Inertmaterial 1a	15,00	7,50			
Inertmaterial 1b			7,5		
Inertmaterial 1d	40,00	35,00	35,0	35,0	37,0
Fotoinitiator 1	5,00	5,00	5,0	5,0	5,0
Stabilisator 1					
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Viskosität bei 20°C 500/s	87	68	71	65	78
Viskosität bei 70°C 500/s	13,2	10,6	11,1	10,3	9,9
Härtung	weißlich	weißlich	weißlich	weißlich	weißlich
Durchhärtung	ja	ja	ja	ja	ja
Konsistenz	fest, klebt nicht	sehr hart, klebt nicht	sehr hart, klebt nicht	direkt nach Härtung relativ fest, klebt nicht, nach Abkühlung fest, klebt nicht	
gefönt (ca. 40-50°C)	minimal klebrig	zähelastisch, minimal klebrig	fest, klebt nicht	fest, klebt nicht	
Eden250	fest, schwitzt unten minimal aus, löst sich im Wasserbecken relativ schnell, innen nur angequollen	fest, schwitzt unten etwas aus, die ersten 5 mm noch alter Support, danach weißlich	Druck problemlos, kein Schmieren, kein Ausschwitzen, relativ gut löslich	fest, schwitzt unten etwas aus, löst sich gefühlsmäßig am schnellsten	drückt, sehr hart, Brocken verteilen sich im Drucker, Roller verstopft
Konsistenz	fest, klebt nicht		fest, klebt nicht	fest, klebt nicht	in heißem Zustand schon fest und klebt nicht - schwitzt nicht aus
Löslichkeit Wasser	löst sich relativ schnell	löst sich relativ schnell, im Lösebecken ebenfalls schnell löslich	zieht Schlieren, schnell gelöst	zieht Schlieren, löst sich sehr schnell, innerhalb 2 Stunden im Glas	im Wasserbad relativ schnell gelöst, es verbleiben aber Schichten, die sich mit Baumaterial vermischt haben und schlechter lösen

Diskussion der Ergebnisse

Im Laufe des Projekts wurden aus einer großen Vielfalt von Rohstoffen ungefähr 200 Rezepturen in unterschiedlicher Intensität untersucht, von denen ca. 40 Rezepturen in deutlich über 200 Druckversuchen auf einem 3D-Drucker der Firma Objet untersucht wurden. So konnte ein Stoffbaukasten ermittelt werden mit den oben ausführlich beschriebenen Eigenschaften. Die folgende Tabelle 14 gibt einen kurzen Überblick über den dabei erreichten Stand.

Die entwickelten Rezepturen zeigen Eigenschaften, die bereits sehr nahe an denen liegen, die für einen praktischen Einsatz notwendig sind. Sämtliche Zieleigenschaften können für sich problemlos eingestellt werden.

Die im Labor direkt, d.h. ohne Kontakt zu Baumaterial, gehärteten Supportmaterialien lösen sich innerhalb von $\frac{1}{2}$ bis 2h vollständig auf. Im Kontakt mit Baumaterial in gedruckten Objekten verbleiben hingegen oftmals deutliche Rückstände. Dies ist auf den vom Drucker bzw. Druckertreiber gesteuerten Einbau von Baumaterial auch in die Supportstrukturen zurückzuführen.

Ausgehend von den bis dato erzielten Ergebnissen müssen folglich noch die prozesstechnischen Eigenschaften optimiert werden, die von der jeweiligen Druckmaschine abhängig sind.

Die folgende Tabelle gibt nochmals einen abschließenden Vergleich zwischen den geplanten Projektzielen und den erreichten Ergebnissen. In der rechten Spalte sind die Schritte zusammengefasst, die nun im Anschluss an das F+E-Projekt anstehen.

Eigenschaft	Geplantes Ziel am Projektende	IST Stand am Projektende	Bemerkungen / offene Arbeiten
Viskosität	Ca. 10-18mPas @Drucktemperatur (40-80°C)	Einstellbar über Inertmaterial	Ist problemlos möglich. Genauere Einstellung erfolgt in der Endrezeptur
Oberflächen- spannung	Gute Tropfenform	Keine Satelliten und/oder Sprühnebel beim Drucken des Supportes erkennbar	Genauere Untersuchungen am Dropwatcher in- und/oder extern
Aggregatzustand	Flüssig vor Druckvorgang, fest nach Härtung und Abkühlung im Bauraum	Einstellbar über Inertmaterial (Inertmaterial 1d und flüssige Inertmaterial 1)	Mit Inertmaterial 1d bestmögliche Ergebnisse. Genauere Einstellung in der Endrezeptur (ggf. abmischen mit z.B. Inertmaterial 1a)
Tragfähigkeit des Supportes	Nach dem Drucken muss die gedruckte Supportstruktur dem Bauteil eine ausreichende Stabilität bieten	Weitestgehend einstellbar. Hier muss die Summe der Mengen aus Inertmaterial 1d und Monomer 1 möglichst groß sein. Weitere Einstellmöglichkeit über Baumaterialgitter in Supportstruktur	Genauere Einstellung der Endrezeptur unter Beachtung der anderen Parameter Zu klären sind die Zusammenhänge zwischen Tragfähigkeit und vom Drucker vorgegebenem Baumaterialgitter
Verdruckbarkeit, Kompatibilität mit Druckerbestandteile n	Das Supportmaterial muss auf dem verwendeten Drucker verarbeitbar sein	<ul style="list-style-type: none"> • mit Druckkopf Keine Polymerisation im Druckkopf; keine Satelliten, kein Sprühnebel • mit Roller Hier teilweises Verkleben des Rollers und Verstopfen des Waste-Behälters 	Verhalten beim Abrakeln mit dem Roller muss optimiert werden
Lagerstabilität	Min. 1 Jahr	Mögliche Stabilisatoren wurden gefunden; werden aber nur bei Bedarf verwendet	Nach bisherigen Erfahrungen sollte eine Lagerstabilität von >= 12 Monaten umsetzbar sein
Reaktivität	Härtet auf gängigen Druckern der Firmen Stratasys (Objet), Keyence und der HighVisk-Anlage des BMBF-Projektes	Bisher problemlos auf Eden250 (Objet)	Zumindest auf Objet-Anlagen ist die Härtung möglich Test auf anderen Druckern müssen noch durchgeführt werden.
Stabilität im Druckkopf bei Drucktemperatur	Einstellbar über Stabilisatoren	Einstellbar über Stabilisatoren	Verwendung bisher problemlos möglich; Stabilisator wurde ermittelt
„Gefrierpunkt“ gehärtetes Supportmaterial	Das flüssige Supportmaterial (bei RT) wird im Druckkopf auf die Drucktemperatur (idR ca. 70°C) aufgeheizt, verdruckt und unter UV-Licht gehärtet. Das Inertmaterial härtet unter	„Gefrierpunkt zwischen 30 und 70°C nach Härtung einstellbar	Einstellbar über das Verhältnis von Inertmaterial 1d und kürzeren Inertmaterial 1

	<i>dem UV-Licht nicht und sollte durch die Temperaturdifferenz zwischen Druckkopf und Plattform einfrieren</i>		
Wasserlöslichkeit	<i>Das gedruckte Bauteil sollte sich durch alleiniges Einlegen in Leitungswasser möglichst schnell vom Supportmaterial befreien</i>	<i>20g Laborprobe DBU04/20 ohne Baumaterial löst sich in 90min</i>	<i>Entwicklung geeigneter Gitterart („Eierschale“, Gittermodifikationen) Druckqualität Baumaterial prüfen! Letztendliche Rezeptur ausarbeiten</i>
Abbau- bzw. Eliminierbarkeit Kläranlage	<i>Möglichst vollständige Eliminierung der Supportmaterialien in der Kläranlage Ca. 75%</i>	<i>Aufgrund der anderen notwendigen Eigenschaften und der geforderten Wasserlöslichkeit muss Monomer 1 als härtende Substanz eingesetzt werden. Monomer 1 ist jedoch rel. schlecht abbaubar.</i>	<i>Genauere Ausarbeitung der endgültigen Rezeptur; möglichst geringer Einsatz von Monomer 1</i>
Verifizierung des Gesamtzieles	<i>Bislang nur in Einzelaspekten erfolgt</i>	<i>Für Material und Prozess</i>	

Tabelle 14: bei den Vorarbeiten erreichter Stand (Spalte 2) im Vergleich mit den Projektzielen (Spalte 3) und ausstehende Arbeiten (Spalte 4)

Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung

Die Entfernung des ausgehärteten Supports erfolgt bei den heute eingesetzten Druckern von Objet (heute Stratasys) und 3D Systems zunächst grob mechanisch und anschließend in Natronlauge mit hohem pH-Wert bzw. durch Abschmelzen bei hohen Temperaturen.

Bei der Entsorgung von Natronlauge wird diese normalerweise mit Säure neutralisiert und anschließend direkt in die Kanalisation abgegeben. Mit der verunreinigten Spüllösung aus der Supportentfernung ist dies nicht möglich. Insbesondere ist nicht bekannt, welche Anteile des gelösten Materials in der Lösung verbleiben und welche gefällt werden. **Die Natronlauge aus der Bauteilreinigung muss deswegen als Sondermüll deklariert werden**

Allein die Herstellung der NaOH und die thermische Entsorgung der Spüllösung verursachen einen Energieaufwand von ca. 70-100kWh je kg gelösten Supports. Dabei stammen

- ca. 9,1kWh je kg Support aus der Herstellung der zur Spüllösung benötigten 4-5 kg NaOH (Annahme: Energiebedarf für die Erzeugung von NaOH mit moderner Chloralkali-Elektrolyse, 2,5 MWh je 1,1 t NaOH_{fest}) und
- ca. 60-90kWh je kg Support fallen bei der thermischen Entsorgung der wässrigen Spüllösung (ca. 100-150l Wasser je kg Support) an (Abschätzung mit reiner Verdampfungsenthalpie 0,63kWh/kg, ohne Berücksichtigung der demgegenüber geringen Energiebeiträge zum Aufheizen und ggf. den Ertrag aus der Verbrennung des gelösten Kunststoffanteils).

Im Projekt ist es uns gelungen, erste Rezepturen für ein Supportmaterial zu entwickeln, welches durch das alleinige Einlegen in Wasser aufgelöst wird, so dass

1. auf die Verwendung von NaOH vollständig verzichtet werden kann.
Dieses Ziel wurde erreicht und zumindest in den Laborversuchen bestätigt. Supportmaterialien, die in Laborversuchen unabhängig des Baumaterials hergestellt werden, lösen sich innerhalb ½ bis 2h auf. Nach dem Verdrucken liegen die Lösezeiten noch deutlich höher. Ihre Minimierung muss in den weiteren Arbeiten noch angegangen werden. Im besten Fall ist dazu keine mechanische Arbeit und ausschließlich Leitungswasser nötig. Nach heutigem Stand wird etwas mechanische Arbeit notwendig bleiben. Evtl. sollten die Teile abschließend gebürstet und/oder wassergestrahlt werden
2. Das im Wasser gelöste Supportmaterial soll dann über den Abfluss in die Kläranlage entsorgt und dort biologisch abgebaut werden können.
3. Durch den von uns angestrebten Entsorgungspfad „kommunale Kläranlage“ für wasserlösliches Supportmaterial aus dem 3D-Druck kommt es zu einer Verlagerung der bisherigen Sondermüllentsorgung hin zu einem biologischen Abbau in der Kläranlage.

Dabei spielt das UV-härtende Monomer die entscheidende und limitierende Rolle. Im Zahn-Wellens-Test konnte zumindest ein maximaler DOC-

Abbaugrad von 30-35% ermittelt werden. Da in einer endgültigen Formulierung nur 30-50% des Monomers enthalten sein werden, wird das resultierende Supportmaterial deutlich besser abbaubar sein. Die Photoinitiatoren, Inertmaterialien und andere Additive scheinen kein Problem darzustellen. Abschließende Untersuchungen werden aber erst in dem folgenden, auf dieses Projekt aufbauenden Projekt durchgeführt werden.

4. Damit können wir den Stoffeinsatz von NaOH komplett vermeiden

Auch dies ist bereits jetzt möglich. Bei der Verwendung von NaOH kann man aber evtl. den Lösevorgang weiter beschleunigen. Es ist weiterhin geplant, dass der Support in seiner endgültigen Form wasserlöslich sein wird.

5. Beim biologischen Abbau in der Kläranlage entsteht lediglich noch ein Energiebedarf von ca. 1,5 kWh je kg Supportmaterial. Die Energiebilanz des gesamten Reinigungs- und Entsorgungsverfahrens verbessert sich dadurch um ca. 68 – 98 kWh je kg Support. Dies entspricht einer Reduktion des Energieverbrauchs um deutlich mehr als 95%.

Da eine exakte Studie zu den absoluten Abfallmengen (trockener und nasser Sondermüll, Spüllösungen) durch 3D-Druckmaterialien leider nicht existiert können wir sie lediglich anhand der Auslastung der im Einsatz befindlichen Maschinen abschätzen.

Bei einem typischen Anwender haben wir zur Abschätzung die anfallenden Abfallmengen erhoben. Bei einem mittleren Druckaufkommen, bei dem der Bauraum dreimal pro Woche mit Bauteilen „gefüllt“ und im Mittel 1 kg Material eingesetzt wird kommen bereits heute **ca. 220 – 250 kg Support je Jahr** zum Einsatz. Dabei entstehen sowohl trockener Supportabfall, der über den Hausmüll entsorgt wird, sowie in Natronlauge gelöster Support, der gemeinsam mit anderen Chemikalien als flüssiger Sondermüll entsorgt werden muss. Das Spülwasser aus dem anschließenden Waschgang mit ggf. weiteren Supportresten wird unkontrolliert über die Kanalisation ins Abwasser abgegeben.

Nach Informationen der Firma Objet (heute Stratasys) waren bereits im Jahr 2009 im deutschsprachigen Raum 242 Drucker aktiv. Heute sollten es folglich mindestens 300 Druckmaschinen für den 3D-Druck im Einsatz sein. Allein in Deutschland werden jährlich **aktuell ca. 38 t NaOH und 40 t Supportmaterial in ca. 6.500 m³** verschmutzter Natronlauge als Sondermüll abgegeben sowie zusätzlich 35 t ausgehärtetem Support über den Hausmüll entsorgt.

Der **Energieverbrauch** für die Herstellung und thermische Verwertung der NaOH-Lösung liegt bei ca. 2.800 bis 4.000MWh. In Europa liegen diese Mengen bereits heute um den Faktor 5 höher (190 t NaOH / 200t Supportmaterial in 30.000 m³ Lauge; ca. 150 t Material im Hausmüll, ca. 15.000-20.000MWh Energieaufwand).

Da der 3D-Direktdruck aktuell seinen Weg vom Rapid Prototyping mit geringen Stückzahlen in die Serienproduktion (Rapid Manufacturing) mit großen Stückzahlen und immer größeren Anlagenvolumina geht, erwarten wir eine Erhöhung der Abfallmengen um den Faktor 2 pro Jahr. Aktuelle Entwicklungen der Anlagentechnik zeigen ganz klar den Trend zu größeren Anlagen als im Stand der Technik bekannt.

In den nächsten 8 - 10 Jahren muss man deswegen realistisch mit einer Verzehnfachung der Abfall- und Abwassermengen auf 1.900 t NaOH und 2000t Supportmaterial in 300.000 m³ verschmutztem Wasser jährlich und 1.500 t ausgehärtetem Support im Hausmüll rechnen. Der Energieverbrauch für die Entfernung und Entsorgung des gelösten Supports (NaOH-Herstellung und Verbrennung) kann sich dabei auf bis zu 190.000MWh summieren

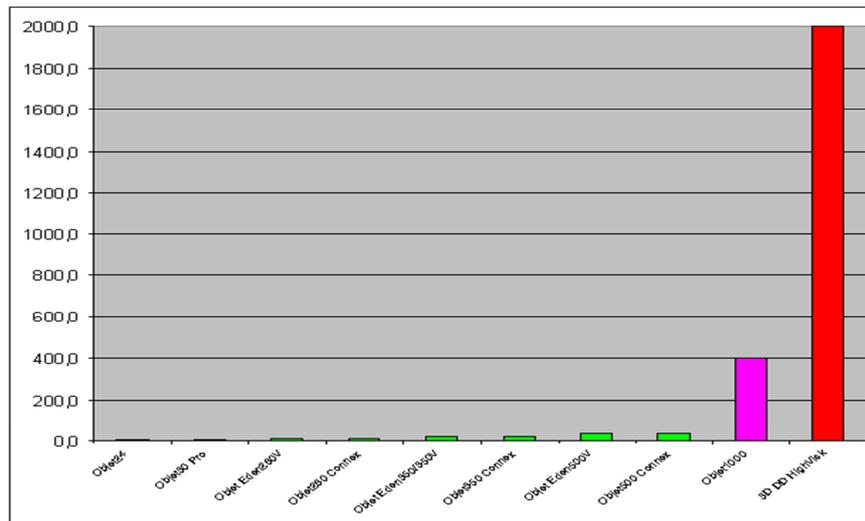


Abbildung 18: Entwicklung der Bauraumgröße [in Liter Volumen] bei industriellen 3D-Inkjet-Druckern

Seit kurzem bewirbt der Hersteller Keyence außerdem ein wasserlösliches Supportmaterial, das auf seiner Modellreihe „Agilista 3000“ verwendet wird. Das Material ist nur auf diesem Drucker von Keyence einsetzbar. **Nach den Angaben im Sicherheitsdatenblatt wird dem für uns zentralen Aspekt der biologischen Abbaubarkeit in Kläranlagen von Keyence keinerlei Beachtung geschenkt** („...Produkt sollte der Verbrennung zugeführt werden.... Produkt ist nicht für die Entsorgung über Deponien oder die Kanalisation geeignet.“). Insbesondere durch das Vorhandensein des Gefahrensatzes R53 ist es nicht möglich, den Support von Keyence über das Abwasser zu entsorgen. Da zusätzlich ein Fotoinitiator verwendet wird, welcher mit ‚N‘ für „umweltgefährlich“ gekennzeichnet ist, trägt das Supportmaterial eine eindeutige Kennzeichnung, nach der „bei Freisetzung in die Umwelt eine Schädigung des Ökosystems sofort oder später herbeigeführt werden kann“ und darf nicht in Kanalisation, Boden oder Umwelt gelangen. Besondere Entsorgungsvorschriften müssen beachtet werden.

Der Support von Keyence ist somit zwar wasserlöslich, muss aber wie die anderen bekannten Supportmaterialien über die Sondermüllverbrennung entsorgt werden. **Damit kann Keyence lediglich den technischen Handling-Vorteil bieten.** Im Unterschied dazu können wir über den von uns angestrebten Entsorgungspfad „kommunale Kläranlage“ für wasserlösliches Supportmaterial aus dem 3D-Druck eine Verlagerung der bisherigen Sondermüllentsorgung hin zu einem biologischen Abbau in der Kläranlage erreichen.

Ausgehend von unseren durchgeführten Arbeiten **können wir den Herstellern der Druckteile eine Materialalternative für den Support anbieten**, die auch nach dem UV-Härten noch wasserlöslich (in Leitungswasser ohne Zusätze) ist, deren Reste

über das normale Abwasser abgegeben und in Kläranlagen umweltunschädlich und mit wenig Energieaufwand abgebaut werden können. Dieser Ansatz ist bislang mit keinem der bekannten Materialien erfüllbar. Mit unserer Lösung kann ausgehend von den bis dato erzielten Ergebnissen voraussichtlich

- auf den Einsatz von NaOH vollständig verzichtet werden (Reduktion der mit NaOH versetzten Flüssigkeitsmenge um 100 %),
- die über den Hausmüll zu entsorgende Supportmenge sinken, da ein größerer Anteil über den Spülvorgang entfernt werden kann,
- die Staubbelastung für die Mitarbeiter, die bei der trockenen Entfernung auftritt, durch einen höheren Anteil „feuchter“ Supportentfernung deutlich reduziert werden und
- der Energieverbrauch für die Entfernung und Entsorgung des Support bei typischen Bauteilen um ca. 95 % verringert werden.

Zurzeit beträgt die mittlere Reinigungsleistung der Kläranlagen in Deutschland für den CSB etwa 95 %. Ob die Inhaltsstoffe der Supportlösungen in demselben Ausmaß durch die Biozönose einer kommunalen Kläranlage eliminiert werden wird in den aktuell laufenden Vorarbeiten noch untersucht. **Bislang konnten Abbauraten im Bereich von 70-75% bereits nachgewiesen werden. Das weitere Optimierungspotenzial und die Abbauraten für die Anwendungsrezepturen müssen in diesem Projekt noch bestimmt werden.**

Ist dies der Fall, würde im deutschsprachigen Raum jährlich durch die Supportablösung eine Fracht von etwa 7.500 kg/a Rest-CSB (ca. 150 Schadeinheiten) in die Vorfluter entlassen. Eine Abschätzung der Stoffkonzentrationen, die sich in den verschiedenen Schritten des Verfahrens einstellen, ergibt für eine Supportablösung mit den heute üblichen Füllmengen folgendes Bild:

Stoff	Konz. in Supportlösung	Konz. im Klärbecken (1.000 m ³) // (500fach)	Konz. nach 95 % Elimination // (500fach)
Support	ca. 10 g/L	ca. 2 mg/L // (1 g/L)	ca. 100 µg/L // (50 mg/L)
Inertstoffe	ca. 5 g/L	ca. 1 mg/L // (500 mg/L)	ca. 50 µg/L // (5 mg/L)
Monomere	ca. 5 g/L	ca. 1 mg/L // (500 mg/L))	ca. 50 µg/L // (5 mg/L)
Photoinitiatoren	ca. 1 g/L	ca. 0,2 mg/L // (100 mg/L)	ca. 10 µg/L // (1 mg/L)

Tabelle 15: Abschätzung der Stoffkonzentrationen

Im Hinblick auf die Entwicklung von Druckern mit Füllvolumina im Kubikmeter Bereich sind in der Tabelle in Klammern auch die 500-fachen Konzentrationen der Komponenten angegeben. Aus den Vorarbeiten lässt sich ableiten, dass Rohstoffe gewählt werden müssen die im Bereich bis etwa 500 mg/L nicht hemmend auf die Mikroorganismen der Kläranlage und im Bereich bis etwa 5 mg/L nicht toxisch auf aquatische Organismen wirken. Dieser Sachverhalt ist bei der Entwicklung der

Anwendungsrezepturen weiter zu untersuchen. Sollte dies nicht ganz erreicht werden, ist eine stoßweise Einleitung der kompletten Supportlösung eines Großdruckers in die kommunale Kläranlage zu vermeiden.

Energetisch betrachtet bietet der verfolgte Ansatz gegenüber dem bisherigen Entsorgungsweg (Abbildung 19) des Supports als Lösung in Natronlauge ebenfalls deutliche Vorteile. Wie oben bereits ausgeführt

- werden für die Herstellung von NaOH (Trocken) ca. 2,3kWh je kg NaOH elektrischer Energie eingesetzt, wobei ca. 4 kg NaOH (entsprechend ca. 9kWh) je kg Support zur Entfernung benötigt werden
- wird für die Verbrennung der Spüllösung mit der enthaltenen Lauge und dem enthaltenen Support 60-90kWh je kg Support (entspricht ca. 100-150l wässriger Lösung) benötigt.

Je kg Support fallen somit aktuell ca. 70-100kWh Energieaufwand für die Entfernung und Entsorgung an.

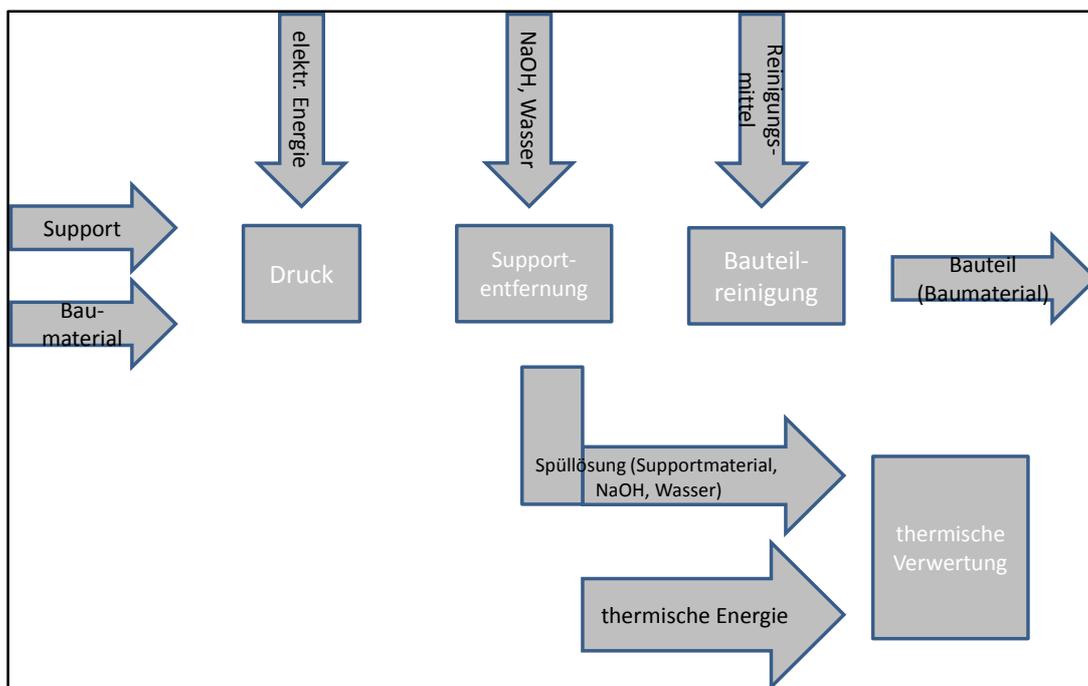


Abbildung 19: Schema der zentralen Energie- und Stoffströme im Stand der Technik

Die sich bei erfolgreicher Projektdurchführung ergebenden zentralen Energie- und Stoffströme zeigt Abbildung 20. Es ist deutlich erkennbar, dass vor allem der Energiebedarf zur Herstellung der NaOH und zur thermischen Verwertung der Spüllösung entfallen. Der biologische Abbau in einer durchschnittlichen Kläranlage, der diese beiden Anteile ersetzt, benötigt nur ca. 1,5kWh Energieaufwand. **Im Vergleich mit dem herkömmlichen Prozess können somit über 95% des Energieaufwands durch Wegfall der NaOH-Herstellung und durch Ersatz der thermischen durch eine biologische Verwertung eingespart werden.**

Selbst gegenüber dem Entsorgungspfad des neuen Materials von Keyence, für dessen Entfernung keine NaOH mehr benötigt wird, können allein durch den Wegfall

der thermischen Verwertung bis zu 90% (60-90kWh) der benötigten Energie eingespart werden.

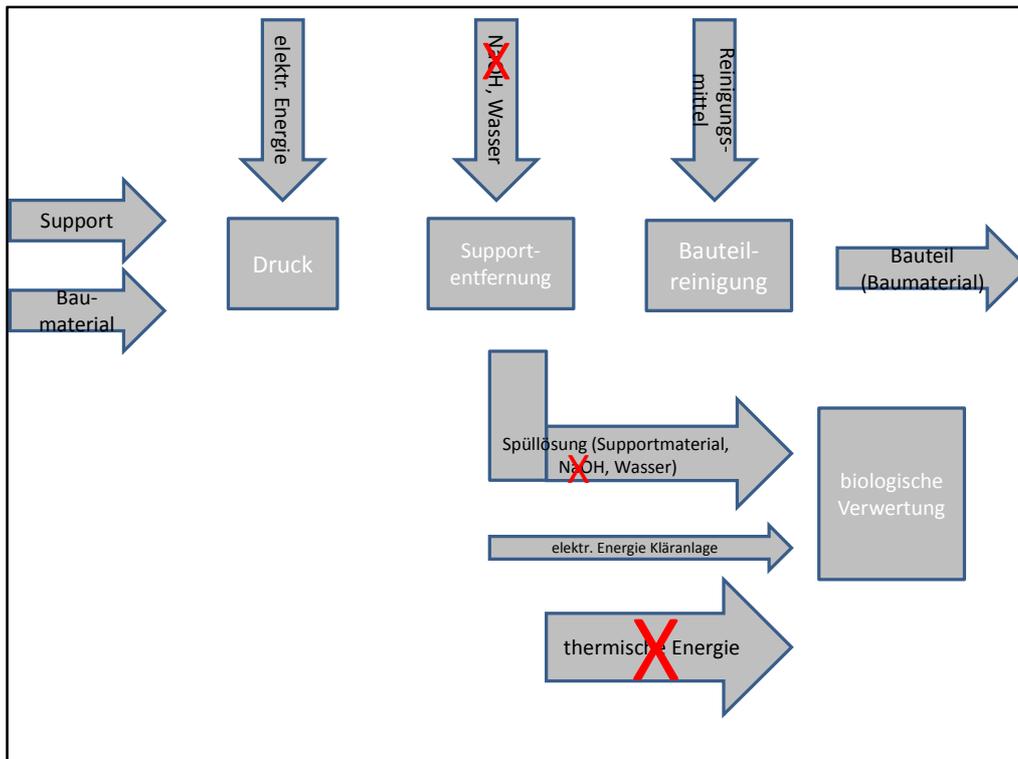


Abbildung 20: Schema der zentralen Energie- und Stoffströme bei erfolgreicher Projektdurchführung

Die andere relevanten Teilbilanzen (Herstellung Support- und Baumaterial, Druckvorgang,...) hinsichtlich Stoff- und Energieströmen ändern sich nach heutiger Kenntnis nicht.

Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Marabu wird nach Abschluss des Projekts das Supportmaterial bis zur Marktreife weiterentwickeln und anschließend selbst am Markt zusammen mit entsprechenden Baumaterialien anbieten.

Es ist klares Ziel des Projekts, das entsprechende Supportmaterial so zu formulieren, dass der Einsatz auf den verbreiteten Druckern qualitativ zu mindestens gleichen Ergebnissen führt wie der Einsatz der heute eingesetzten Supportmaterialien. Der große Zusatznutzen für die Anwender ist, dass die mit dem neuen Supportmaterial vermischten Abwässer direkt in die Kanalisation gelassen werden dürfen und in der Kläranlage aufbereitet werden.

Potenzielle Kunden sind alle Anwender von 3D-Druckern, die im Inkjetverfahren direkt mit einem oder mehreren Baumaterialien drucken und dabei zusätzlich Supportmaterialien einsetzen. Geeignete Anlagen werden heute u.a. von Stratasys, 3D Systems oder Keyence angeboten. Es ist bereits bekannt, dass weitere Anbieter, die Inkjet- sowie verwandte Dispensing Verfahren einsetzen und entsprechende

Supportmaterialien benötigen, in absehbarer Zeit ebenfalls entsprechende Drucker auf den Markt bringen werden.

Als Plattformen zur Veröffentlichung der ersten Forschungsergebnisse sind entsprechende Präsentationen auf dem „Anwenderforum Rapid Product Development“ des Fraunhofer IPA Instituts oder des Coachulting Forums „Rapid Technologien und ergänzenden Themen“ im Jahr 2017 vorgesehen. Die entsprechenden Kontaktpersonen sind uns durch verschiedene andere Projekte bekannt.

Im Nachgang dazu kommen die folgenden relevanten 3D Druck/Rapid Prototyping Messen wie die Euromold in Düsseldorf, formnext in Frankfurt sowie die Moulding Expo in Stuttgart für eine fortgeschrittene Präsentation ab 2017 in Frage. Hier würde Marabu aber nicht mit einem eigenen Messestand auftreten, sondern das Produkt auf dem Stand der Fa. Cirp GmbH vorstellen. Die Geschäftsführung der Fa. Cirp ist uns ebenfalls durch verschiedene gemeinsame Projekte bekannt.

Marabu hat über den Kontakt zu Forschungseinrichtungen, größeren Anwendern und geeigneten Vertriebspartnern bereits heute einen Marktzugang, der bis Projektende mit den bereits bestehenden nicht wasserlöslichen Materialien weiter ausgebaut werden wird.

Fazit

Während des Projekts konnte ein Rohstoffbaukasten aus verschiedenen Monomeren, Inertmaterialien, Fotoinitiatoren und einem Stabilisator entwickelt werden. Mit Hilfe dieses Baukastens haben wir die Möglichkeit wasserlösliche Supportmaterialien zu realisieren und verschiedene Eigenschaften wie Viskosität, Reaktivität, Konsistenz nach dem Härten, Löslichkeit, Lagerstabilität etc. einzustellen. Die Untersuchungen am EBI haben zudem gezeigt, dass die Entsorgung über das kommunale Abwasser möglich ist.

Es bleibt zu beachten, dass der Gehalt des Monomers Monomer 1 relativ niedrig gehalten werden sollte, da es als Reinsubstanz deutlich schlechter abbaubar ist, als die anderen Rezepturbestandteile. Für die technischen Eigenschaften scheint Monomer 1 jedoch unverzichtbar.

Die Wirtschaftlichkeit der resultierenden Produkte sowie des Entsorgungsweges ist gegeben. Die Rohstoffkosten für die Supportmaterialien befinden sich auf demselben Niveau wie die Rohstoffkosten der Supportmaterialien nach Stand der Technik. Auch die Herstellung wird sich nicht zum Stand der Technik unterscheiden, sodass wir den Support zu vergleichbaren Preisen anbieten können.

Zusätzliche Geräte müssen von zukünftigen Kunden nicht angeschafft werden, da das bisherige Equipment ausreicht. Durch die Entsorgung über das kommunale Abwasser entfallen sogar die Entsorgungskosten für das mit NaOH versetzte Abwasser als Sondermüll. Außerdem entfällt der Umgang mit Natronlauge. Somit sind die Prozesskosten für den Anwender deutlich niedriger als mit heute verfügbaren Materialien.

Einzig die Dauer der Nachbehandlung schlägt noch negativ zu buche. Da im Vergleich zum Stand der Technik der Support nahezu ausschließlich über die Wasserlöslichkeit gelöst wird benötigt dieser Vorgang mehr Zeit. Hier ist aber keine Arbeit zu verrichten sondern den Lösevorgang abzuwarten. Die Löslichkeit sollte deshalb noch möglichst verbessert werden.

Die Löslichkeit steht jedoch auch in engem Zusammenhang mit den mechanischen Eigenschaften des gehärteten Supportes. Die mechanische Eigenschaft bestimmt außerdem die Verarbeitbarkeit des Supportmaterials im Drucker und die stabilisierende Wirkung des Supportes beim Drucken von Modellen mit steilen Wänden und/oder Überhängen. So bestehen trotz der zu trügen Löslichkeit des Supportes im Wasser Probleme mit Ausschwitzen des Supportmaterials oder Bestandteile aus diesem auf der Plattform sowie ein Verkleben im Bereich des Rollers während des Druckprozesses.

Hauptaufgabe zukünftiger Arbeiten wird somit sein, die Löslichkeit des Supportmaterials zu verbessern und gleichzeitig die Verarbeitbarkeit während des Druckprozesses (Ausschwitzen, Verkleben des Rollers) zu optimieren.

Literaturverzeichnis

- [1] Norm DIN EN ISO 7827:2013-03. *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der „leichten“, „vollständigen“ aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe in einem wässrigen Medium – Verfahren mittels Analyse des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)*. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV), Verfahren L 29. Weinheim: Wiley-VCH, Berlin: Beuth, 90. Lief. 2014
- [2] Norm DIN EN ISO 9888:1999-11. *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium – Statischer Test (Zahn-Wellens-Test)*. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV), Verfahren L 25. Weinheim: Wiley-VCH, Berlin: Beuth, 48. Lief. 2000
- [3] Norm DIN ISO 15705:2003-09. *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (ST-CSB) – Küvettentest*. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV), Verfahren H 45. Weinheim: Wiley-VCH, Berlin: Beuth, 57. Lief. 2003
- [4] Norm DIN EN 1484:1997-08. *Wasseranalytik – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)*. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV), Verfahren H 3. Weinheim: Wiley-VCH, Berlin: Beuth, 40. Lief. 1998, Direktverfahren nach 8.3, Abschnitt 2.
- [5] Norm DIN EN ISO 8192:2007-05. *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der Hemmung des Sauerstoffverbrauchs von Belebtschlamm nach Kohlenstoff- und Ammonium-Oxidation*. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV), Verfahren L 39. Weinheim: Wiley-VCH, Berlin: Beuth, 72. Lief. 2008
- [6] OECD 209, 22 July 2010. *OECD Guidelines for the Testing of Chemicals – Activated Sludge, Respiration Inhibition Test (Carbon and Ammonium Oxidation)*
- [7] Norm DIN EN ISO 11348-3:2009-05. *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission von *Vibrio fischeri* (Leuchtbakterientest) – Teil 3: Verfahren mit gefriergetrockneten Bakterien*. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV), Verfahren L 53. Weinheim: Wiley-VCH, Berlin: Beuth, 76. Lief. 2009

Schlüssel für Abschlussbericht DBU

verschlüsselter Text im Bericht	Decodierung für DBU
Monomer 1	Acrylamidderivat
Monomer 2	monofunktionelles Methacrylat
Monomer 3	monofunktionelles Acrylat
Monomer 4	Acrylamidderivat
Inertmaterial 1	Polyethylenglykol
Inertmaterial 1a	Polyethylenglykol-Derivat
Inertmaterial 1b	Polyethylenglykol-Derivat
Inertmaterial 1c	Polyethylenglykol-Derivat
Inertmaterial 1d	Polyethylenglykol-Derivat
Inertmaterial 1e	Polyethylenglykol-Derivat
Inertmaterial 2	Propylenglykol
Inertmaterial 3	Polyvinylpyrrolidon
Inertmaterial 4	Poloxamer
Inertmaterial 5	Glyzerin
Fotoinitiator 1	Phenylketon
Fotoinitiator 2	Phenylketon
Fotoinitiator 3	Phenylketon
Stabilisator 1	Antioxidant
Stabilisator 2	Antioxidant
Stabilisator 3	Antioxidant