



(10) **DE 10 2021 100 813 A1** 2022.07.21

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2021 100 813.1**

(22) Anmeldetag: **15.01.2021**

(43) Offenlegungstag: **21.07.2022**

(51) Int Cl.: **B29C 64/10 (2017.01)**

B33Y 10/00 (2015.01)

(71) Anmelder: Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V., 01069 Dresden, DE	(72) Erfinder: Thiele, Julian, 01277 Dresden, DE; Männel, Max, 14050 Berlin, DE; Weigel, Niclas, 01069 Dresden, DE						
(74) Vertreter: Rauschenbach Patentanwälte Partnerschaftsgesellschaft mbB, 01187 Dresden, DE	(56) Ermittelter Stand der Technik: <table><tr><td>DE</td><td>10 2011 012 412</td><td>A1</td></tr><tr><td>US</td><td>2013 / 0 188 270</td><td>A1</td></tr></table>	DE	10 2011 012 412	A1	US	2013 / 0 188 270	A1
DE	10 2011 012 412	A1					
US	2013 / 0 188 270	A1					

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

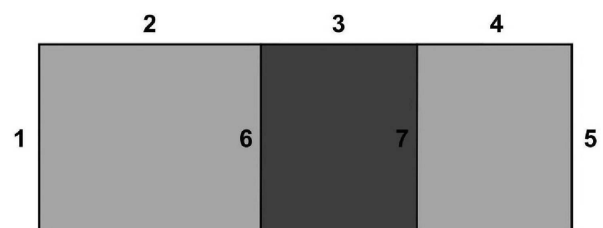
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von material- und/oder funktionalstrukturierten Bauteilen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Polymerchemie und der additiven Fertigungsverfahren und betrifft ein Verfahren zur Herstellung von material- und/oder funktionalstrukturierten Bauteilen, die beispielsweise für die Herstellung von oberflächenstrukturierten optischen Bauteilen oder von Trägern für Zellkulturen eingesetzt werden können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines Verfahrens, mit dem die Herstellung deutlich komplex-funktionaler (Multimaterial-)Bauteile möglich wird und/oder die Herstellung von Bauteilen mit einer wesentlich verbesserten minimalen Strukturauflösung im mikroskopischen Bereich erreicht werden kann.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von material- und/oder funktionalstrukturierten Bauteilen, bei dem die Bauteile mittels additiver Fertigungsverfahren, wie 3D-Druckverfahren oder Stereolithografie-Druckverfahren, hergestellt werden und als Ausgangsstoffe druckbare Kunststoffe und/oder deren Gemische mit jeweils gewünschten Zusammensetzungen und/oder Eigenschaften an lokal definierten Punkten oder Bereichen auf Pixel- und/oder Voxel Ebene je Druckschicht und/oder je Druckvolumen angeordnet und ausgehärtet werden.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Polymerchemie und der additiven Fertigungsverfahren und betrifft ein Verfahren zur Herstellung von material- und/oder funktionalstrukturierten Bauteilen, die beispielsweise für die Herstellung von oberflächenstrukturierten optischen Bauteilen, mikrofluidischen Flusszellen oder von Mikroreaktoren oder von hochintegrierten, multifunktionalen, responsiven, adaptiven Systemen für die Sensorik und Informationsverarbeitung oder von Soft Robotics oder von multiparametrischen Implantaten oder von Trägern für Zellkulturen eingesetzt werden können.

[0002] Fotopolymerformulierungen (auch Harze oder Resine genannt) sind die Materialbasis für die (Projektions-)Mikrostereolithographie [(P)μSL]. Je nach Zusammensetzung eines Resins bezüglich fotovernetzbarer Basis monomerer/oligomerer/polymerer Quervernetzer, UV-Absorber (wie Fotosensibilatoren), Radikalquencher und einem Fotoinitiator, können sich entsprechend additiv gefertigte Objekte hinsichtlich ihrer physikochemischen (Transparenz, Porosität, Farbe, minimale Strukturauflösung, Stimuli-Responsivität, Adaptivität) und mechanischen Eigenschaften (Elastizität, Steifigkeit, Quellung) sowie ihrer Oberflächenfunktionalisierung und -strukturierung unterscheiden.

[0003] Der Stand der Technik lässt sich am Beispiel der Entwicklung von Mikroflussszellen oder Mikroreaktoren verdeutlichen. Die Fertigung solcher Flusszellen erfolgt im wissenschaftlichen Bereich in der Vielzahl der Fälle aus Glaskapillaren (A. S. Utada, et al: Science, 2005, 308, 537; L.-Y. Chu, et al: Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46, 8970-8974) oder durch lithographische Replikation einer Kanalstruktur mittels eines Elastomers, insbesondere Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) (S. K. Sia et al: ELECTROPHORESIS, 2003, 24, 3563-3576; J. C. McDonald et al: Accounts of Chemical Research, 2002, 35, 491-499). Im kommerziellen Bereich erfolgt die Mikroflussszellen-Fertigung monolithisch aus Stahl, Glas oder Polymeren, wie Teflon oder COC (cyclic olefin copolymer), aber auch PDMS.

[0004] Die somit erhaltenen Flusszellen weisen einen nur begrenzt kontrollierbaren Parameterraum bezüglich Herstellung und Aufbau auf. Spezielle Strukturierungen, ein dreidimensionaler Mikrokanalbau oder Funktionalisierungen müssen daher in mehreren und/oder nachfolgenden Arbeitsschritten realisiert werden.

[0005] Bei der weit verbreiteten lithographischen Fertigung von Mikroreaktoren/mikrofluidischen Flusszellen wird zunächst eine Mikrokanalstruktur mittels Fotolithographie auf einer Oberfläche generiert, welche dann mittels Elastomerabguss repliziert

wird. Die darin abgebildete, noch offene Kanalstruktur muss dann durch ein Substrat versiegelt werden, wobei vielfach eine Glasplatte oder eine PDMS-Membran mittels Plasmabehandlung an die Polymerreplik irreversibel gebunden wird. Auch bei diesem Verfahren müssen beispielsweise spezielle Oberflächeneigenschaften des Kanalsystems in weiteren Arbeitsschritten realisiert werden. Bis zu einer ersten Nutzung einer solchen Flusszelle sind somit mitunter sechs Prozessschritte oder mehr nötig - jeder mit einem intrinsischen Fehler behaftet.

[0006] Durch die als industrielle Revolution angesehene additive Fertigung von Objekten und Bauteilen sollen Prozessabläufe hin zu komplexen Bauteilen wesentlich vereinfacht werden. Mittels des additiven Verfahrens der Stereolithografie können Werkstücke durch frei im Raum materialisierende Punkte oder Voxel schichtweise aufgebaut werden. Dazu wird ein lichtaushärtender Kunststoff mittels Laser oder UV-LED ausgehärtet. Dies findet in einem Behälter (Wanne, Bad, Vorhaltebecken) statt, welcher mindestens Basispolymere des lichtaushärtenden Kunststoffes enthält. An der Fluidoberfläche erfolgt die Aushärtung der Schicht gemäß der gewünschten Struktur des Werkstücks. Danach wird das Werkstück in das Fluid um die Dicke der nächsten Schicht abgesenkt und die erneute Aushärtung kann erfolgen (A. K. Au, et al: Lab on a Chip, 2014, 14, 1294-1301). Aber auch die Stereolithografie weist insbesondere im Hinblick auf die Herstellung komplexer Objekte und Funktionen deutliche Nachteile auf, wie u.a. eine reduzierte Druckgeschwindigkeit durch das angewandte Lasterrasterverfahren bei einer stark parallelisierten Fertigung an der Bauplattform.

[0007] Das DLP(digital light processing)-basierte Verfahren ist ein 3D-Druckverfahren, mit dem lichtaushärtende Harze ausgehärtet werden (Q. Ge, et al: International Journal of Extreme Manufacturing, 2020, 2, 02200). Dabei können dank eines digitalen Lichtprozessors und der Projektion eines in einzelne Schichten unterteilten Bildes in Werkstücke entsprechend dem Bild in flüssige Harze projiziert und dort ausgehärtet werden. Bei der Materialauswahl ist jedoch zu beachten, dass kommerzielle Resine vielfach druckerspezifischen, geschlossenen Materialbibliotheken mit begrenzter Variabilität entstammen, die genauen Verarbeitungsparameter unbekannt sind oder gewünschte Materialfunktionen oder -eigenschaften und deren Kombinationen nicht durch bestehende Resinsysteme abgedeckt werden können. Die Herstellung von komplexen (Multimaterial-)objekten mit mikroskaliger Auflösung und exakt einstellbaren Materialeigenschaften ist auch daher stark eingeschränkt.

[0008] Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Herstellung von mikroskopisch strukturier-

ten Polymerobjekten mit (örtlich) definierten physikochemischen wie mechanischen Eigenschaften nach Verfahren des Standes der Technik sehr kosten- und geräteintensiv ist und mit vielen Arbeitsschritten realisiert werden muss. Zwar ist durch die Anwendung additiver Fertigungsverfahren, wie der (P) μ SL, bereits ein wesentlicher Beitrag zur effizienteren Gestaltung von Prozessabläufen geschaffen worden, aber es bestehen immer noch zahlreiche Nachteile. So kommen beispielsweise Ausgangsmaterialien zum Einsatz, mit denen sich Produkteigenschaften nur im begrenzten Maße kontrollieren lassen können, oder eine Multimaterialverarbeitung stark unterschiedlicher Harze/Resine ist nicht möglich, oder eine mikroskopische Strukturauflösung deutlich unterhalb von 100 μ m kann nicht erreicht werden.

[0009] Daher ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von material- und/oder funktionalstrukturierten Bauteilen anzugeben, mit dem die Herstellung deutlich komplex-funktionaler (Multimaterial-)Bauteile möglich wird und/oder die Herstellung von Bauteilen mit einer wesentlich verbesserten minimalen Strukturauflösung im mikroskopischen Bereich erreicht werden kann.

[0010] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche, wobei die Erfindung auch Kombinationen der einzelnen Ansprüche im Sinne einer Verknüpfung miteinschließt, solange sie sich nicht gegenseitig ausschließen.

[0011] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von material- und/oder funktionalstrukturierten Bauteilen werden die Bauteile mittels additiver Fertigungsverfahren, wie 3D-Druckverfahren oder Stereolithografie-Druckverfahren, hergestellt und als Ausgangsstoffe druckbare Kunststoffe und/oder deren Gemische mit jeweils gewünschten Zusammensetzungen und/oder Eigenschaften an lokal definierten Punkten oder Bereichen auf Pixel- und/oder Voxelenebene je Druckschicht und/oder je Druckvolumen angeordnet und ausgehärtet.

[0012] Vorteilhafterweise werden die Bauteile mit Abmessungen zwischen 1 mm³ bis 1 cm³ und/oder bis 1 dm³ hergestellt.

[0013] Ebenfalls vorteilhafterweise werden als druckbare Kunststoffe und/oder deren Gemische wie NIPAM, Acrylamid, Styrol eingesetzt werden, oder Makromer-ähnliche Ausgangsmaterialien wie PNIPAM, PEGDA, PEGMEMA, PFDA, Polyglycerole oder natürliche Rohstoffe wie Polysaccharide (Hyaluronsäure, Chitosan, Heparin, Dextran, Alginat, Agarose) oder Gelatine und Collagen, die mit foto-

polymerisierbaren Gruppen funktionalisiert sind, wie Gelatine-Methacrylat, eingesetzt.

[0014] Weiterhin vorteilhafterweise werden die Ausgangsstoffe gemäß ihren Materialeigenschaften, wie Strukturauflösung, Oberflächenstruktur, Elastizität, Steifigkeit, Oberflächenbenetzung, Adhäsionsverhalten, Transparenz, Lichtdurchlässigkeit, -streuung, -brechung, Porosität oder Sensitivität gegenüber externen Stimuli, wie pH-Wert, Licht, Oxidation/Reduktion, Wärme, elektrische Felder, an lokal definierten Punkten oder Bereichen des zu druckenden Bauteiles angeordnet.

[0015] Und auch vorteilhafterweise werden die Ausgangsstoffe an lokal definierten Punkten oder Bereichen auf Pixelebene je Druckschicht angeordnet.

[0016] Es ist auch vorteilhaft, wenn die Ausgangsstoffe an lokal definierten Punkten oder Bereichen auf Voxelenebene je Druckvolumen angeordnet werden.

[0017] Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn die Aufbringung der Ausgangsstoffe an lokal definierten Punkten oder Bereichen in Abmessungen von 1 bis 1000 μ m in lateraler und/oder vertikaler Richtung realisiert wird.

[0018] Und auch vorteilhaft ist es, wenn die Ausgangsstoffe nach der Aufbringung durch Polymerisation oder Fotopolymerisation ausgehärtet werden.

[0019] Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn zur Herstellung eines 3D-Druck-Bauteils mit flexiblen Eigenschaften als druckbare Ausgangsstoffe

a) eine Kombination aus 1 ,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion (5 bis 70%), 2-Phenoxyethylacrylat (POEA, 30 bis 94,5 %), Sudan 1 (0 bis 5%) und Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyloxid) (TPO, 0,05 bis 5%) als flexibles und adhäsives Material, oder

b) eine Kombination aus Tripropylenglykoldiacrylat (1 bis 10%), POEA (80 bis 98,95 %), Sudan 1 (0 bis 5%) und TPO (0,05 bis 5%) als flexibles und adhäsives Material, oder

c) eine Kombination aus Urethandiacrylat (1 bis 50%), Isobornylacrylat (0,5 bis 25%) POEA (25 bis 98,45 %), Sudan 1 (0 bis 5 %) und TPO (0,05 bis 5 %) als flexibles und adhäsives Material eingesetzt werden.

[0020] Von Vorteil ist es weiterhin, wenn zur Herstellung eines Stereolithografie-Druck-Bauteils mit örtlich-kontrollierbarer Benetzbarkeit als druckbare Ausgangsstoffe

a) eine Kombination aus Poly(ethylenglykol) diacrylat (PEGDA, 50 bis 100%), Acrylsäure

(AA, 0,1 bis 50%), Sudan 1 (0,001 bis 5%) und TPO (0,05 bis 5%) als hydrophiles Material mit einer Benetzbarkeit des Bauteils von 0 bis 80°, oder

b) eine Kombination aus 1H,1H,2H,2H-perfluorodecylacrylat (PFDA, 0,1 bis 100%), 1H,1H,6H,6H-perfluoro-1,6-hexyldiacrylat (PFHDA, 0,1 bis 100%), Sudan 1 (0,001 bis 0,075% gelöst in Aceton mit einer Konzentration von 50 mg mL⁻¹) und TPO (0,05 bis 5%) als hydrophobes Material mit einer Benetzbarkeit des Bauteils von 80 bis 135° eingesetzt werden.

[0021] Mit der vorliegenden Erfindung wird es erstmals möglich, deutlich komplexfunktionalere (Multi-material-)Bauteile herzustellen und/oder Bauteile mit einer wesentlich verbesserten minimalen Strukturauflösung im mikroskopischen Bereich herzustellen.

[0022] Erreicht wird dies mittels eines Verfahrens zur Herstellung von material- und/oder funktionalstrukturierten Bauteilen bei dem die Bauteile mittels additiver Fertigungsverfahren, wie 3D-Druckverfahren oder Stereolithografie-Druckverfahren hergestellt werden. Dabei können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Bauteile mit Abmessungen zwischen 1 mm³ bis 1 cm³ und/oder bis 1 dm³ hergestellt werden.

[0023] Zur Realisierung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Ausgangsstoffe druckbare Kunststoffe oder deren Gemische eingesetzt.

[0024] Diese können beispielsweise Monomere, wie NIPAM, Acrylamid, Styrol sein, oder Makromer-ähnliche Ausgangsmaterialien, wie Poly(N-isopropylacrylamid) (PNIPAM), Poly(ethylenglykol)diacrylat (PEGDA), Poly(ethylenglykol)methylethermethacrylat (PEGMEHA), 1H,1H,2H,2H-perfluorodecylacrylat (PFDA), Polyglycerole oder natürliche Rohstoffe, wie Polysaccharide, wie Hyaluronsäure, Chitosan, Heparin, Dextran, Alginat, Agarose, oder Gelatine und Collagen, die mit fotopolymerisierbaren Gruppen funktionalisiert sind, wie Gelatine-Methacrylat, oder Mischungen derartiger Materialien.

[0025] Der erfindungsgemäße Einsatz der Ausgangsstoffe erfolgt derart, dass die Ausgangsstoffe mit der jeweils gewünschten Zusammensetzung und/oder mit den jeweils gewünschten Eigenschaften an lokal definierten Punkten oder Bereichen auf Pixel- und/oder Voxelenebene je Druckschicht und/oder je Druckvolumen angeordnet und ausgehärtet werden.

[0026] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird erstmals eine Materialbasis geschaffen, welche es in ein und demselben Fertigungsschritt ermöglicht, die druckbaren Ausgangsstoffe gemäß ihrer Funktion und Mikrostruktur auf Basis bekannter additiver Fer-

tigungsverfahren, wie 3D-Druckverfahren und/oder Stereolithografie-Druckverfahren zur Herstellung von Bauteilen einzusetzen. Dies kann und soll zu einer Bibliothek an Materialien für additive Fertigungsverfahren, wie 3D-Druckverfahren und/oder Stereolithografie-Druckverfahren von druckbare Acrylat-/Vinyl- oder Allyl-tragenden Monomeren oder Oligomeren oder Makromeren und/oder deren Gemischen und/oder von Acrylat-A/inyl- oder Allyl-tragenden Monomer-ähnlichen und/oder Oligomer-ähnlichen und/oder Makromer-ähnlichen Stoffen führen, die lokal definiert in Abhängigkeit von den jeweils gewünschten Zusammensetzungen und/oder Eigenschaften des fertigen Bauteils eingesetzt werden können.

[0027] Vorteilhafterweise sollen die druckbaren Ausgangsstoffe, die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden, derart bekannt sein, dass die material- und/oder funktionalstrukturierte Zusammensetzung des gewünschten fertigen Bauteils aus der Kombination einzelner Komponenten der druckbaren Ausgangsstoffe ausgewählt und baukastenartig eingestellt werden kann, und dadurch die Materialeigenschaften des additiv gefertigten Bauteils optimiert werden können.

[0028] Die material- und funktionalstrukturierte Zusammensetzung des gewünschten fertigen Bauteils kann lokal definiert vorteilhafterweise hinsichtlich Strukturauflösung, Oberflächenstruktur, Funktionalisierung (beispielsweise mit Biomolekülen, Farbstoffen, sensorisch-chemischen Gruppen wie FRET-Paaren), Elastizität, Steifigkeit, Oberflächenbenetzung, Adhäsionsverhalten, Transparenz, Lichtdurchlässigkeit, -streuung, -brechung, Porosität oder Sensitivität gegenüber externen Stimuli, wie pH-Wert, Licht, Oxidation/Reduktion, Wärme, elektrische Felder, an lokal definierten Punkten oder Bereichen des zu druckenden Objektes angeordnet werden.

[0029] Die erfindungsgemäße Einstellung der lokal definierten Punkte oder Bereiche auf Pixel- und/oder Voxelenebene je Druckschicht und/oder je Druckvolumen, an denen material- und/oder funktionalstrukturierte Zusammensetzungen der Ausgangsstoffe realisiert werden, kann dabei lokal sehr genau vorgenommen werden, vorteilhafterweise mit Abmessungen von 1 bis 1.000 µm in lateraler und/oder vertikaler Richtung.

Damit ist eine Kombination verschiedener Materialien und/oder Eigenschaften in ein und demselben additiv gefertigten Bauteil möglich.

Auf diese Weise ist die mit der Darstellung additiv gefertigter Objekte bisher assoziierte komplexe Nachbehandlung und -funktionalisierung zur Erlangung einer örtlich definierten Funktion oder Struktur obsolet.

[0030] Bekanntermaßen basiert das zum Einsatz kommende additive Fertigungsverfahren des 3D-Drucks oder des Stereolithografie-Drucks auf der Polymerisation von flüssigen Kunststoffen, die druckbar und aushärtbar sein müssen. Dies sind insbesondere Harze oder Fotopolymerformulierungen. Das Stereolithografie-Drucken wird im Allgemeinen so realisiert, dass in einer Wanne eine orts aufgelöste Polymerisation an Punkten oder Bereichen von digital definierten Pixeln in der Schichtebene oder Voxeln in dem Volumen im 3D-Raum erfolgt. Die schichtweise Anordnung zur Bildung eines 3D-Objektes wird mittels Computer-Aided Design (CAD) vor dem Druckprozess festgelegt, kann aber auch in jeder Druckebene mittels weiterer Graphiksoftware, wie Adobe Photoshop oder MS Paint, modifiziert werden.

[0031] Bei Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens muss vor dem Einsatz des additiven Fertigungsverfahrens nicht nur die digital lokal genau definierte Position der Pixel in Schichtebene oder Voxel im Volumen festgelegt werden, sondern auch, welches Material an welchen lokal definierten Punkt oder Bereich auf Pixel- und/oder Voxel Ebene je Fertigungsschicht und/oder je Fertigungsverfahren aufgebracht werden soll, damit die gewünschte Zusammensetzung und/oder Struktur und/oder Eigenschaft des Materials an der gewünschten Stelle nach der Aushärtung im fertigen Bauteil angeordnet ist. Dies kann mittels CAD erfolgen, mit dem die exakte Einstellung von Parametern des gewünschten Bauteils durch dessen mikrometeregenaues Design realisiert werden kann. Durch exakte Zuweisung von ausgewählten Ausgangsstoffen für jeden Pixel oder Voxel erfolgt quasi die gewünschte lokale Anordnung definierter Materialeigenschaften in einem additiv gefertigten Bauteil.

[0032] Dies betrifft die additive Fertigung von Bauteilen mit beispielsweise lokal definierten Oberflächen- und Materialeigenschaften, insbesondere die Herstellung von mikrofluidischen Flusszellen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich nicht nur bekannte planare Mikroflusszellen, deren Kanalsysteme sich ausschließlich lateral in der XY-Ebene ausdehnen, herstellen, sondern es können auch in einem Herstellungsprozess mehrlagige Flusszellen gedruckt oder durch Assemblierung von Flusszellen-Modulen entlang der X-, Y- und Z-Achse hergestellt werden. Durch die Herstellung von einer Mehrzahl an Flusszellen-Modulen mit individuell eingestellten Materialeigenschaften und Funktionen wird ein höheres Maß an Integration sowie Parallelisierung von Operationen auf engeren Raum erreicht.

[0033] Gegenüber herkömmlichen lithographischen, Fotomaschinen-basierten Verfahren ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren keine schrittweise, mehrlagige Fertigungsverfahren nötig, die außerdem

eine mikroskopisch präzise Ausrichtung einzelner Fotomaschinen relativ zum Substrat erfordert, sondern es können gleich einzelne Module schicht- und/oder volumenweise hergestellt werden, wobei außerdem noch unterschiedliche Materialien und/oder Strukturen und/oder Eigenschaften der auf der Zusammensetzung einzelner Pixel oder Voxel basierender Module realisiert werden können.

[0034] Während konventionelle additive Fertigungsverfahren trotz der als industrielle Revolution propagierten einstufigen Prozessführung meist eine Vielzahl nachfolgender Prozessschritte zur Nachbehandlung/Oberflächenfunktionalisierung und -optimierung, beispielsweise durch Plasmabehandlung, des 3D-gedruckten Objektes benötigen, kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Einstellung einer Vielzahl physikochemischer und/oder mechanischer und/oder optischer Eigenschaften und auch Zusammensetzungen und Strukturierungen in einem Herstellungsprozess durch die Auswahl der entsprechend ausgewählten Ausgangsstoffe sowie deren Anordnung zueinander erfolgen. Dabei kann sich die gewünschte material- und/oder funktionalstrukturierte Zusammensetzung im Inneren der fertigen Bauteile und/oder an der inneren und/oder äußeren Oberfläche befinden. Anstelle eines rein monolithischen Bauteils kann durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens mittels eines additiven Fertigungsverfahrens eine lateral und/oder volumetrisch lokal definierte Fertigung von Bauteilen realisiert werden, die auch Punkte und/oder Bereiche von lokal definierten Pixeln in der Schichtebene oder Voxeln in dem Volumen aufweisen, die auch stark unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, wie beispielsweise dissimulative Eigenschaften, die dann nebeneinander vorliegen können, wie zum Beispiel unterschiedliche Benetzbarkeit: hydrophil-hydrophob.

[0035] Eine vorteilhafte Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Herstellung von Flusszellen mit lokal definierten elastischen und/oder Benetzungseigenschaften. Durch die Erfindung ist es erstmals möglich, Funktionalität (Elastizität, Benetzbarkeit, Transparenz) mit mikroskopischer Strukturauflösung $<100 \mu\text{m}$ zu kombinieren. Aufgrund der elastischen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien eignen sich die erfindungsgemäß hergestellten Bauteile auch für Pumpen oder pneumatisch schaltbare Ventile im Bereich der Mikrofluidik oder für Mikro(bio)reaktoren. Aufgrund der lokal eingestellten Benetzungseigenschaften der Ausgangsmaterialien eignen sich die erfindungsgemäß hergestellten Bauteile auch für kontrollierten Fluidtransport basierend auf Kapillarkräften, beispielsweise im Bereich der Sensorik. Die erfindungsgemäß eingesetzten Kunststoffe und/oder deren Gemische können im Rahmen dieser Erfindung auch Polymere

oder Polymermischungen oder Polymerwerkstoffe genannt werden.

[0036] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden zwei wesentliche Herausforderungen gelöst. Zum einen wird die lokal definierte Einstellung von Materialeigenschaften in dem fertigen Bauteil durch entsprechende Auswahl der Ausgangsstoffe realisiert, und zum anderen können sehr unterschiedliche Materialien zusammengeführt werden, bis hin zu Gradienten verschiedener Materialeigenschaften, beispielsweise ein Wechsel der Durchgängigkeit eines Materials von offen/porös zu undurchlässig entlang einer oder mehrerer Bauteilachsen.

[0037] Hieraus ergeben sich neue innovative Anwendungsfelder für additiv gefertigte Bauteile, von denen drei nachfolgend beschrieben werden. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können in einem Herstellungsverfahren nutzerspezifisch additiv gefertigte Bauteile hergestellt werden, was disziplinübergreifend insbesondere solchen Nutzern zu Gute kommt, die den Einsatz von additiven Fertigungsverfahren in ihrem Forschungs- und Anwendungsbereich aufgrund der inhärenten Komplexität konventioneller Fertigungsverfahren funktioneller Polymerbauteile bis hin zu Multimaterial-Objekten bisher nicht in Betracht gezogen haben.

[0038] Alle nicht weiter bezeichneten Prozentangaben der vorliegenden Erfindung sind Masseprozentangaben.

[0039] Vorteilhafterweise können erfindungsgemäß 3D-Druck-Bauteile mit flexiblen Eigenschaften hergestellt werden, bei denen als druckbare Ausgangsstoffe

a) eine Kombination aus 1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion (5 bis 70%), 2-Phenoxyethylacrylat (POEA, 30 bis 94,5%), Sudan 1 (0 bis 5%) und Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)oxid (TPO, 0,05 bis 5%) als flexibles und adhäsives Material, oder

b) eine Kombination aus Tripropylenglykoldiacrylat (1 bis 10%), POEA (80 bis 98,95%), Sudan 1 (0 bis 5%) und TPO (0,05 bis 5%) als flexibles und adhäsives Material, oder

c) eine Kombination aus Urethandiacrylat (1 bis 50%), Isobornylacrylat (0,5 bis 25%), POEA (25 bis 98,45%), Sudan 1 (0 bis 5%) und TPO (0,05 bis 5%) als flexibles und adhäsives Material eingesetzt werden.

[0040] Ebenso vorteilhafterweise können erfindungsgemäß Stereolithografie-Druck-Bauteile mit örtlich-kontrollierbarer Benetzbarkeit hergestellt werden, bei denen als druckbare Ausgangsstoffe

a) eine Kombination aus Poly(ethylenglykol)diacrylat (PEGDA, 50 bis 100%), Acrylsäure (AA, 0,1 bis 50%), Sudan 1 (0,001 bis 5%) und TPO (0,05 bis 5%) als hydrophiles Material mit einer Benetzbarkeit des Bauteils von 0 bis 80°, oder

b) eine Kombination aus 1H,1H,2H,2H-perfluorodecylacrylat (PFDA, 0,1 bis 100%), 1H,1H,6H,6H-perfluoro-1,6-hexyldiacrylat (PFHDA, 0,1 bis 100%), Sudan 1 (0,001 bis 0,075% gelöst in Aceton mit einer Konzentration von 50 mg mL⁻¹) und TPO (0,05 bis 5%) als hydrophobes Material mit einer Benetzbarkeit des Bauteils von 80 bis 135° eingesetzt werden.

[0041] Als neue Anwendungsfelder für das erfindungsgemäße Verfahren kommen beispielsweise nachfolgende Problemstellungen in Betracht.

Örtlich kontrollierte Benetzbarkeit:

[0042] Ein wesentliches Problem der bekannten lithographischen Herstellung von Bauteilen mit orts aufgelösten Benetzbarkeiten ist die aufwendige Implementierung der Benetzbarkeiten in mehreren zusätzlichen Prozessschritten in dem Bauteil, die an die eigentliche Herstellung des Bauteiles anschließen. Zudem setzen alle bekannten Verfahren der lithografischen Herstellung von Bauteilen erhebliche Erfahrungen des Herstellers und Nutzers voraus und sind in der pixel- und/oder voxelgenauen Auflösung der Benetzbarkeit am Bauteil sehr beschränkt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine elegante Lösung vorgestellt, mit dem sowohl die zusätzlichen Prozessschritte für die Implementierung der Benetzbarkeiten eingespart werden können, als auch die Herstellung von komplexeren Strukturen ermöglicht wird. Durch das Zusammenbringen von dissimilativen Benetzbarkeiten auf Schicht- und Voxel-Ebene kann im mikroskaligen Bereich eine <10 µm-genaue Eigenschaftskomplexität erreicht werden, die durch keine der bekannten Verfahren realisiert werden kann.

Elastizität:

[0043] Für die Entwicklung 3D-druckbarer, elastischer Materialien werden Ausgangsmaterialien zur Synthese von Urethan- oder Slikonhaltigen Oligomeren mit Acrylat-Funktionalitäten verwendet. Diese Materialien vereinigen für die mikrostereolithographische Anwendung Nachteile, wie zum Beispiel den hohen zeitlichen Aufwand der Herstellung, die oftmals ungenügende Strukturauflösung und die teils hohe Viskositäten der Endprodukte, welche die Prozessierbarkeit mittels der bekannten PµSL-Verfahren als auch die spätere Strukturauflösung der gefertigten Bauteile vermindert. Zudem können benötigte Additive nur unzureichend in solchen viskosen Ausgangsstoffen gelöst und eventuelle Nachbehand-

lungsschritte, wie das Entfernen nicht-ausgehärteter Ausgangsstoffe, erschwert werden.

[0044] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden durch ihre Materialbibliothek Materialien mit Eigenschaften, wie geringe Viskositäten, hohe erzielbare Strukturauflösung mit minimalen Strukturmerkmalen innerhalb der gefertigten Bauteile von $<50\ \mu\text{m}$, gute Prozessgeschwindigkeiten durch ausreichend hohe Reaktivität, hohe Transparenz, sowie variable mechanische Eigenschaften mit E-Modulen $<1\ \text{MPa}$ und Bruchdehnungen im Bereich 50 bis $>1.000\%$ vereint, die dann lokal definiert in einem Verfahren zur Herstellung des fertigen Bauteils eingesetzt werden können. Mögliche Anwendungen für die Erfindungen werden im Bereich Mikrofluidik, Soft Robotics sowie Sensortechnik erwartet.

Universelle Adhäsion:

[0045] Erfindungsgemäß hergestellte additiv gefertigte Bauteile können nach der Aushärtung eine klebrige Oberflächenbeschaffenheit aufweisen, welche mit praktisch jeder trockenen Oberfläche interagieren kann. Dies konnte anhand von Tests mit beispielhaften Oberflächen wie Holz, Stein, Aluminium, Polystyrol, Glas und Teflon nachgewiesen werden. Das Adhäsionsverhalten der erfindungsgemäß additiv hergestellten Bauteile ermöglicht aufgrund deren mechanischer Flexibilität sowie der erzielbaren mikroskopischen lokalen Strukturauflösung den Einsatz in verschiedenen Bereichen der Industrie, wie zum Beispiel „Pick and release“ oder im Bereich Soft Robotics. Weiterhin können erfindungsgemäß hergestellte Bauteile als mikrostrukturierte Anti-Rutsch-Oberflächen, als Dichtungs- und Verschlussbauteile sowie als Bestandteil von Kraftsensoren für Oberflächen eingesetzt werden.

[0046] Mit den erfindungsgemäß hergestellten Bauteilen können die einzelnen physikochemischen und mechanischen Eigenschaften in mikrostrukturierten Bauteilen aus druckbaren Kunststoffen/Polymermaterialien durch eine Kombination von materialspezifischen und/oder funktionspezifischen Parametern der Bauteile lokal genau positioniert und eingestellt werden, was eine wesentliche Rolle bei der Adressierung aktueller Herausforderungen für die Materialforschung, insbesondere in den Bereichen hochintegrierter, multifunktionaler, responsiver Systeme für Sensorik und Informationsverarbeitung, Soft Robotics oder multiparametrische Implantate, spielt. Die erfindungsgemäß hergestellten Bauteile können eine Vielzahl an Funktionen und Struktureigenschaften vereinigen und komplexe Eigenschaften aufweisen und somit komplexe Operationen durchführen. Dies gilt beispielsweise für die Herstellung von Bauteilen aus mikrostrukturierten, bioinspirierten oder bionischen Materialien, die nicht nur die komplexe Architektur von Gewebestrukturen o.ä. widerspie-

geln sollen, sondern dabei ebenso aktuierbare Funktionen ausführen sollen, wie zum Beispiel die Kontraktion und Dehnung, oder reversibel an Oberflächen anhaften sollen. Durch die erfindungsgemäße Lösung können genau solche Materialeigenschaften wie Elastizität, bedeutsam für die mechanische Interaktion von Gewebe mit Materialoberflächen sowie für eine, beispielsweise pneumatische Aktuation des erfindungsgemäß hergestellten Bauteils, oder wie Transparenz, was die Voraussetzung für eine optische Charakterisierung von Prozessen innerhalb eines 3D-gedruckten Bauteils ist, oder wie Benetzbarkeit mit mikroskaliger lokal definierter Anordnung/Auflösung sowie lokaler Kontrolle erstmals in einem additiv gefertigten Bauteil definiert werden.

[0047] Für den Einsatz bekannter Stereolithografie-Verfahren in größerem Umfang und auf einfache Art und Weise für die Benutzer war bisher die wesentliche Hürde vorhanden, dass eine oder mehrere Funktionen in einem additiv gefertigten Bauteil mit einer Strukturauflösung unterhalb von $100\ \mu\text{m}$ nicht zu realisieren waren und derartige Materialien für zahlreiche Anwendungen, wie die Mikrofluidik oder responsiv-adaptive Bauteile mit Mikrometer-genauer Anordnung der Materialeigenschaften nicht zugänglich waren.

[0048] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sind nun genau diese Nachteile nicht mehr vorhanden, da es insbesondere folgende Vorteile bietet:

- Eine große Auswahl an druckbaren Kunststoffmaterialien, die eine große Auswahl an über einen weiten Bereich genau einstellbarer material- und funktionspezifischer Eigenschaften anbietet, die meist als leicht zugängliche Ausgangsmaterialien für additive Fertigungsverfahren, wie den 3D-Druck oder den Stereolithografie-Druck, vorhanden sind.
- Die Kombination verschiedenster Ausgangsmaterialien zur Implementierung verschiedenster physikochemischer und/oder mechanischer und/oder optischer Eigenschaften im erfindungsgemäß hergestellten Bauteil.
- Eine Strukturauflösung der lokalen Anordnung der verschiedenen neben- und/oder übereinander vorliegenden Eigenschaften im mikroskaligen Bereich von $1\ \text{bis}\ 1.000\ \mu\text{m}$.
- Die Abschaffung zusätzlicher Prozessschritte zur Funktionalisierung nach der erfindungsgemäßen Herstellung des gewünschten Bauteils.

[0049] Weiterhin ist mit den erfindungsgemäß hergestellten Bauteilen auch ein Hinzufügen zu Bauteilen, die mit Verfahren nach dem Stand der Technik hergestellt worden sind, möglich, ebenso wie an ein am Einsatzort befindliches Bauteil. Weiterhin sind die

erfindungsgemäßen Bauteile auch als Module herstellbar und einsetzbar. Dabei können dann die lokal definiert eingestellten material- und/oder funktionalstrukturierten mechanischen wie physikochemischen Eigenschaften, aufeinander abgestimmt und die Module zu einem komplexen Bauteil direkt im Fertigungsverfahren oder anschließend auf diese Weise zusammengefügt werden.

[0050] Das erfindungsgemäße Verfahren kann, beispielsweise unter Verwendung einer spülbaren Flusszelle oder unter Zuhilfenahme eines automatisierten Wannenaustausches, zur Herstellung multifunktionaler Bauteile mit maßgeschneiderten Zusammensetzungen und Eigenschaften angewandt werden. Neben herkömmlichen Anwendungen im Bereich der Werkzeug- oder Modellentwicklung, können diese Bauteile insbesondere solchen Anwendungsgebieten zugutekommen, in denen zum einen funktionale, additiv gefertigte Werkstoffsysteme mit einstellbarer Elastizität, Adhäsion, Transparenz und mikroskopischer Strukturauflösung benötigt werden. Zum anderen dient das erfindungsgemäße Verfahren als Basis für die additive Fertigung, wie dem 3D-Druck und dem Stereolithografie-Druck, von Bauteilen mit lokal definierten Eigenschaften zur Durchführung komplexer Operationen. Letztere Anwendungsgebiete umfassen optische Materialien zur Manipulation von Lichtleitung für optische Computer oder Lichtkonzepte im Automobildesign, zur Entwicklung von schaltbaren Mikroreaktoren für die Synthese, Analyse und Sensorik, Zellbiologie/Tissue Engineering von multiphasischen Gewebestrukturen und für die Implantationsmedizin zu bakteriziden Oberflächen und selektiver Zellanbindung, sowie für Soft-Robotics-Strukturen mit lokal definierten mechanischen sowie aktuatorischen Eigenschaften.

[0051] Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0052] Dabei zeigt

Fig. 1 ein erfindungsgemäß hergestelltes Mikrobauteil.

Beispiel 1

[0053] Zur Herstellung einer mikrofluidischen Flusszelle (Mikroflusszelle) mit örtlich definierten Oberflächeneigenschaften wird eine Doppelemulsionsflusszelle hergestellt, die aus drei Bereichen besteht, die sich jeweils in ihrer Benetzbarkeit unterscheiden. Bereich 1 besteht hierbei aus dem hydrophoben Material, Bereich 2 aus dem hydrophilen Material und der dritte Bereich wiederum aus dem hydrophoben Material.

[0054] Als hydrophiles Material wird Poly(ethylen-glykol)diacrylat (PEGDA) mit einem Massenanteil

von 98,5%, Acrylsäure (AA) mit einem Massenanteil von 0,1%, Sudan 1 mit einem Massenanteil von 0,4% und Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyloxid) (TPO) mit einem Massenanteil von 1% zur additiven Fertigung eines Bauteils mit einer Benetzbarkeit gegenüber Wasser von 51° eingesetzt.

[0055] Als hydrophobes Material wird 1H,1H,2H,2H-perfluorodecylacrylat (PFDA) mit einem Massenanteil von 94,425%, 1H,1H,6H,6H-perfluoro-1,6-hexyldiacrylat (PFHDA) mit einem Massenanteil von 5%, Sudan 1 (gelöst in Aceton mit einer Konzentration von 50 mg mL⁻¹) mit einem Massenanteil von 0,075% und TPO mit einem Massenanteil von 0,5% zur additiven Fertigung eines Bauteils mit einer Benetzbarkeit von 127° eingesetzt.

[0056] Der Wechsel der Benetzbarkeit und des Prozessabschnittes erfolgt jeweils an der mikrofluidischen Düse der Doppelemulsionsflusszelle, um einen kontrollierten Tropfenabriss zu gewährleisten. Für die Herstellung von Doppelemulsionen in Flusszellen mit planarer Mikrokanalarchitektur ist ein Wechsel der Benetzbarkeit genau an dieser Stelle der Flusszelle Voraussetzung, um das unkontrollierte Benetzen der Kanalwandstruktur zu verhindern. Durch den lokal aufgelösten Wechsel der hydrophoben und hydrophilen Materialien während des Druckprozesses wird für die orts aufgelöste Benetzbarkeit gesorgt.

[0057] Solche Emulsionen (z.B. Doppelemulsionen wie Wasser-in-Öl-in-Wasser, W/O/W oder Öl-in-Wasser-in-Öl, O/W/O) sind industriell für die Verkapselung empfindlicher Lebensmittel oder Geruchsstoffe oder für die Darstellung von Kapseln sowie Vesikeln von großer Bedeutung. Die mikroskalige genaue Herstellung solcher Emulsionen mit definiertem Freisetzungsprofil oder quantitativer Verkapselungseffizienz ist mit herkömmlichen Mitteln wie stufenweiser Membran-Emulsifizierung nur eingeschränkt möglich. Entsprechende Produkte aus solchen Prozessen weisen gewöhnlich eine breite Größenverteilung und unzureichende Verkapselungseffizienz auf. Daher werden Mikroflusszellen als experimentelle Plattform benötigt, die eine örtlich definierte Oberflächenbenetzbarkeit ihrer Mikrokanalstruktur aufweisen. Dies betrifft insbesondere solche Mikroflusszellen, deren Mikrokanalsystem sich in einer Ebene (XY) erstreckt. Die lokal definierte Benetzbarkeit ist dabei nötig, damit beispielsweise Wasser-in-Öl-Tropfen in einem Bereich der Flusszelle mit hydrophoben Kanalwänden gebildet werden, welche dann in einem anderen Bereich der Flusszelle mit hydrophilen Kanalwänden in einer wässrigen Schale verkapselt werden, eine gewünschte W/O/W-Doppelemulsion zu erhalten.

[0058] Da Mikroflusszellen nach dem Stand der Technik gewöhnlich monolithisch aus einem Material

gefertigt werden, muss eine Oberflächenfunktionalisierung durch weitere Arbeitsschritte erfolgen. Solche Verfahren beinhalten die Grafting-to- und Grafting-from-Polymerisation hydrophiler Polymerschichten in begrenzten Bereichen eines Mikroreaktors oder die lokale Plasmabehandlung zur Generierung hydrophiler Kanaloberflächen.

[0059] Im Gegensatz dazu wird die Mikroflussszelle erfindungsgemäß folgendermaßen hergestellt. Die Mikroflussszelle weist ein Volumen von 13 mm x 6 mm x 5 mm in X-, Y- und Z-Richtung mit Kanalgrößen von 400 µm. Der erste Teil der Flussszelle hat die Größe von 6 mm x 6 mm in X- und Y-Richtung. Der zweite Teil weist Abmessungen von 3 mm x 6 mm auf und der dritte Teil von 4 mm x 6 mm (jeweils in X und Y Richtung).

[0060] Die Herstellung dieser Mikroflussszelle erfolgt mittels PµSL. Der erste und der dritte Teil werden aus dem oben genannten hydrophoben Material gedruckt und der mittlere/zweite Teil aus dem oben genannten hydrophilen Material.

[0061] Die Mikroflussszelle weist gemäß **Fig. 1** eine Länge von 13 mm auf mit den Seiten 2, 3 und 4, wobei Seite 2 gleich 6 mm, Seite 3 gleich 3 mm und Seite 4 gleich 4 mm lang ist. Die Länge der Kanten 1 und 5 ist jeweils 6 mm. Der Druck beginnt an Seite 1 an der Bauplattform (nicht in der Abbildung gezeigt). Um zum Start des Druckprozesses eine ausreichende Haftung des Materials an der Bauplattform zu gewährleisten werden die ersten 5 Schichten mit einer Belichtungszeit von 50 Sekunden bei einer Belichtungsintensität von 16,3 mW cm⁻² gedruckt, wobei jede Schicht eine Tiefe von 50 µm hat. Anschließend werden die restlichen 115 Schichten mit einer Intensität von 12 Sekunden gedruckt bis zum Übergang zum hydrophilen Material an der Kante 6. Nach 120 Schichten und damit 6 mm wird nun das Vorhaltebad gewechselt und der Druck der Flussszelle wird mit dem hydrophilen Material fortgesetzt. Die Belichtungsintensität wird auf 3,3 Sekunden reduziert und die nächsten 60 Schichten und damit 3 mm werden bis zur Kante 7 gedruckt. Durch einen abermaligen Wechsel des Vorhaltebads zurück zum hydrophoben Material wird der Druck des Bauteils abgeschlossen, indem die letzten 4 mm mit einer Schichtdicke gedruckt werden. Die Kante 5 bildet den Abschluss des gedruckten Bauteils.

[0062] Durch die erfindungsgemäße Herstellung liegt eine Mikroflussszelle vor, die eine orts aufgelöste Benetzbarkeit an den mikrofluidischen Düsen von hydrophob-hydrophil-hydrophob aufweist, was zur Bildung von Öl/Wasser/Öl-Doppelemulsion genutzt wird.

[0063] Durch einen Wechsel der verschiedenen Materialien während des Druckprozesses, wird der Wechsel der Benetzbarkeiten gewährleistet.

Beispiel 2

[0064] Zur Herstellung einer elastischen Flussszelle mit pneumatisch schaltbarer Mikrokanalgeometrie wird ein elastisches Material bestehend aus 2-Phenoxyethylacrylat (POEA) mit einem Massenanteil 79,675%, 1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion (TATATO) mit einem Massenanteil von 20%, Sudan 1 mit einem Massenanteil von 0,225% und TPO mit einem Massenanteil von 0,1% eingesetzt.

[0065] Die elastische Flussszelle kommt zur Anwendung im Bereich tropfenbasierter Mikrofluidik und besitzt integrierte Kanalstrukturen von 20 bis 800 µm für die kontinuierliche Phase oder disperse Phase, abhängig von der gewünschten, zu erhaltenen Tropfengröße. In nächster Nähe zur Kanalkreuzung, in welcher der Tropfenabriss erfolgt, ist eine ringförmige Kanalstruktur konstruiert, welche den Tropfen-bildenden Kanalbereich umgibt. Die Position und Dimension des Ringes ist so gewählt, dass der Abstand zwischen dem Tropfen-bildenden Kanalbereich und dem innerem Ringdurchmesser zu allen Seiten 100 µm beträgt. Der Abstand des Ringes zum Kanal der kontinuierlichen Phase beträgt 100 µm. Der Ring verläuft in einen viereckigen Kanal nach oben, welcher als Öffnung für einen Schlauch oder andere Verbindungsstücke dienen kann. Die Dicke des Ringes inklusive des nach oben verlaufendem Kanal beträgt 100 µm. Der ringförmige Kanal ist über einen Schlauch mit einer Spritze montiert auf einer Spritzenpumpe oder Druckregleinheit verbunden. Durch Zuführung von Luft oder Flüssigkeit über die Regleinheit expandiert der Ringkanal. Die Expansion des Ringes führt zur Kompression des Tropfenkanals, welche wiederum in einer Veränderung der Tropfengröße während der Emulsionsbildung mündet. Die Einstellung der Expansion und somit der Dimension des Tropfenkanals ermöglicht die in situ Kontrolle monodisperser Tropfengrößen im Bereich mehrerer hundert Mikrometer bis wenige Mikrometer abhängig vom Expansionsgrad des Ring-förmigen Regulators, der gewählten Kanaldimensionen und Flussratenverhältnissen. Durch gezielte Zu- und Abfuhr von Luft oder Flüssigkeit lässt sich dieser Prozess reversibel gestalten.

[0066] Zur Herstellung der elastischen Flussszelle wird diese über das digitale Design-Programm so konstruiert, dass die Pixelgrößen der Mikrofluidik-Kanäle ein Vielfaches der theoretischen, minimalen Drucker-Auflösung sind, um potenzielle Pixelfehler in der verwendeten 3D-Druck-Software zu vermeiden.

[0067] Zuerst werden die Ausgangsmaterialien unter Zuhilfenahme eines Ultraschallbades mit einer Leistung von 80 Watt innerhalb von 10 min gemischt. Das gemischte Ausgangsmaterial wird einem 3D-Drucker zugeführt. Die Orientierung der Flusszelle im Druckprozess erfolgt so, dass die Kanalebene senkrecht zum Druckkopf liegt, wodurch der Querschnitt des Kanals für die disperse Phase direkt auf einem Pixel orientiert werden kann. Der Druckprozess erfolgt bei einer Belichtungsenergie von ca. 190 mW cm⁻² pro Schicht mit einer eingestellten Schichtdicke von 25 µm. Die Schichtdicke kann bei Bedarf weiter vermindert werden, um die Auflösung in z-Richtung weiter zu verbessern.

Die Separationsdistanz wird so angepasst, dass der Druckkopf gerade so aus dem flüssigen Druckmaterial herausfährt, um Blasenbildung zu vermeiden. Nach der Beendigung des Druckprozesses wird die komplette Flusszelle mit Isopropanol gespült und im Ultraschallbad für einige Minuten gereinigt, um überschüssiges Druckmaterial zu entfernen.

Nach erfolgtem Säubern der Flusszelle wird diese für ca. 10 min durch wiederholte UV-Belichtung nachgehärtet. Anschließend werden drei Kunststoffschläuche mittels eines Zweikomponentenklebers an der Flusszelle angebracht.

[0068] Die so hergestellte elastische Flusszelle ermöglicht die Produktion monodisperser Tropfen mit unterschiedlichen Durchschnittsgrößen, welche sonst nur durch die Fabrikation mehrerer, 3D-gedruckter Bauteile oder Flusszellen möglich ist, wobei die Kanaldimensionen für eine gewünschte Emulsionstropfengröße bei den Flusszellen, die nach dem Stand der Technik hergestellt worden sind, individuell eingestellt werden muss. Da dies mit der erfindungsgemäß hergestellten elastischen Flusszelle nicht erforderlich ist, können auch zusätzliche, in Stereolithographie-Verfahren nach dem Stand der Technik verwendete Ausgangsmaterialien, wie Vernetzer, Monomer, Absorber, Initiator, als auch Produktions- und Nutzungszeit eingespart werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von material- und/oder funktionalstrukturierten Bauteilen bei dem die Bauteile mittels additiver Fertigungsverfahren, wie 3D-Druckverfahren oder Stereolithografie-Druckverfahren, hergestellt werden und als Ausgangsstoffe druckbare Kunststoffe und/oder deren Gemische mit jeweils gewünschten Zusammensetzungen und/oder Eigenschaften an lokal definierten Punkten oder Bereichen auf Pixel- und/oder Voxel-ebene je Druckschicht und/oder je Druckvolumen angeordnet und ausgehärtet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Bauteile mit Abmessungen zwischen 1 mm³ bis 1 cm³ und/oder bis 1 dm³ hergestellt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als druckbare Kunststoffe und/oder deren Gemische wie NIPAM, Acrylamid, Styrol eingesetzt werden, oder Makromer-ähnliche Ausgangsmaterialien wie PNIPAM, PEGDA, PEGMEMA, PFDA, Polyglycerole oder natürliche Rohstoffe wie Polysaccharide (Hyaluronsäure, Chitosan, Heparin, Dextran, Alginate, Agarose) oder Gelatine und Collagen, die mit fotopolymerisierbaren Gruppen funktionalisiert sind, wie Gelatine-Methacrylat, eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Ausgangsstoffe gemäß ihren Materialeigenschaften, wie Strukturauflösung, Oberflächenstruktur, Elastizität, Steifigkeit, Oberflächenbenetzung, Adhäsionsverhalten, Transparenz, Lichtdurchlässigkeit, -streuung, -brechung, Porosität oder Sensitivität gegenüber externen Stimuli, wie pH-Wert, Licht, Oxidation/Reduktion, Wärme, elektrische Felder, an lokal definierten Punkten oder Bereichen des zu druckenden Bauteiles angeordnet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Ausgangsstoffe an lokal definierten Punkten oder Bereichen auf Pixelebene je Druckschicht angeordnet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Ausgangsstoffe an lokal definierten Punkten oder Bereichen auf Voxel-ebene je Druckvolumen angeordnet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Aufbringung der Ausgangsstoffe an lokal definierten Punkten oder Bereichen in Abmessungen von 1 bis 1000 µm in lateraler und/oder vertikaler Richtung realisiert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Ausgangsstoffe nach der Aufbringung durch Polymerisation oder Fotopolymerisation ausgehärtet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem zur Herstellung eines 3D-Druck-Bauteils mit flexiblen Eigenschaften als druckbare Ausgangsstoffe

a) eine Kombination aus 1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion (5 bis 70%), 2-Phenoxyethylacrylat (POEA, 30 bis 94,5 %), Sudan 1 (0 bis 5%) und Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyloxid) (TPO, 0,05 bis 5%) als flexibles und adhäsives Material, oder

b) eine Kombination aus Tripropylenglykoldiacrylat (1 bis 10%), POEA (80 bis 98,95 %), Sudan 1 (0 bis 5%) und TPO (0,05 bis 5%) als flexibles und adhäsives Material, oder

c) eine Kombination aus Urethandiacrylat (1 bis

50%), Isobornylacrylat (0,5 bis 25%) POEA (25 bis 98.45 %), Sudan 1 (0 bis 5 %) und TPO (0,05 bis 5 %) als flexibles und adhäsives Material eingesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem zur Herstellung eines Stereolithografie-Druck-Bauteils mit örtlich-kontrollierbarer Benetzbarkeit als druckbare Ausgangsstoffe

a) eine Kombination aus Poly(ethylenglykol)diacrylat (PEGDA, 50 bis 100%), Acrylsäure (AA, 0,1 bis 50%), Sudan 1 (0,001 bis 5%) und TPO (0.05 bis 5%) als hydrophiles Material mit einer Benetzbarkeit des Bauteils von 0 bis 80°, oder

b) eine Kombination aus 1H,1H,2H,2H-perfluorodecylacrylat (PFDA, 0,1 bis 100%), 1H,1H,6H,6H-perfluoro-1,6-hexyldiacrylat (PFHDA, 0,1 bis 100%), Sudan 1 (0,001 bis 0,075% gelöst in Aceton mit einer Konzentration von 50 mg mL⁻¹) und TPO (0,05 bis 5%) als hydrophobes Material mit einer Benetzbarkeit des Bauteils von 80 bis 135° eingesetzt werden.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

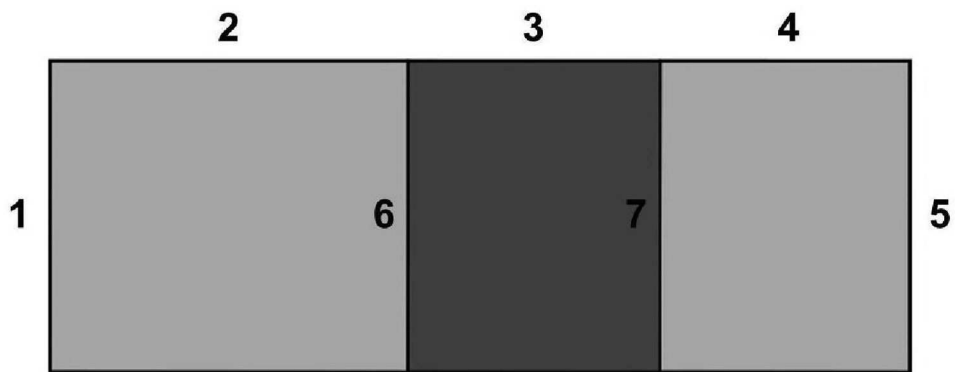


Fig. 1