

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **239808**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429746**

(22) Data zgłoszenia: **26.04.2019**

(51) Int.Cl.

B29C 64/245 (2017.01)

B29C 64/106 (2017.01)

(54) **Sposób drukowania obiektów 3D z hydrożeli chemicznych oraz fizycznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
02.11.2020 BUP 23/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
10.01.2022 WUP 02/22

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MAREK KOZICKI, Łódź, PL
ZBIGNIEW STEMPIEŃ, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:
rzec. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 239808 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób drukowania hydrożelowych obiektów 3D z hydrożeli chemicznych oraz fizycznych.

Technika drukowania przestrzennego (druk 3D) to technika polegająca na przyrostowym wytwarzaniu trójwymiarowych obiektów fizycznych na podstawie ich modelu wirtualnego zaprojektowanego za pomocą programu komputerowego.

Znane sposoby drukowania 3D prowadzące do precyzyjnego wytwarzania obiektów 3D, bazują na fotopolimeryzacji składników druku, wytłaczaniu roztopionego, spiekaniu proszków, wytwarzaniu druku poprzez punktowe utwardzanie różnego typu materiałów, głównie metali i stopów metali, strumieniem przyspieszonych elektronów, laminacji, tj. wycinaniu laserem kolejnych warstw kształtowanego obiektu modelu i łączeniu tych warstw za pomocą kleju.

I tak w opisie zgłoszenia patentowego US 5556590 przedstawiono sposób wytwarzania przestrzennego obiektów z zastosowaniem fotopolimeryzacji, w opisie zgłoszenia patentowego US 5121329 przedstawiono sposób wytwarzania przestrzennego obiektów poprzez nakładanie na siebie kolejnych warstw obiektu z topionego materiału termoplastycznego, w opisie zgłoszenia patentowego US 4938816 zaprezentowano sposób wytwarzania przestrzennego obiektów poprzez spiekanie wiązką laserową warstw proszku, w opisie patentowym US 7168935 przedstawiono sposób wytwarzania obiektów 3D poprzez przetapianie strumieniem elektronów warstw nanoszonego proszku metalu na obniżającą się platformę, w opisie zgłoszenia patentowego US 8452073 przedstawiono sposób wytwarzania przestrzennego obiektów poprzez nanoszenie warstwa po warstwie materiałów stopionych za pomocą zogniskowanego strumienia elektronów, z opisu zgłoszenia patentowego US 5204055 znany jest sposób wytwarzania obiektów 3D polegający na warstwowym nanoszeniu sproszkowanego materiału kompozytowego, a następnie selektywnym zlepianiu go przy pomocy spoiwa nastrzykiwanego za pomocą głowicy poruszającej się w układzie XY, z opisu zgłoszenia patentowego US 5730817 wiadomo o sposobie wytwarzania obiektów 3D polegającym na wycinaniu arkuszy z tworzyw za pomocą plotera, a następnie łączeniu tych arkuszy za pomocą klejów termoutwardzalnych.

Sposób drukowania obiektów 3D z hydrożeli chemicznych, na podstawie modeli wirtualnych tych obiektów sporządzonych za pomocą programu komputerowego poprzez wytwarzanie, za pomocą drukarki, której program sterujący jej pracą zawiera model wirtualny wytwarzanego obiektu, kolejnych warstw obiektu, jedna na drugiej aż do wytworzenia całego obiektu na podłożu bazowym umieszczonym na płycie schłodzonej do temperatury, w której następuje zamarzanie nadrukowanych warstw atramentów, a następnie napromieniowanie wytworzonego obiektu, **według wynalazku** charakteryzuje się tym, że kolejne warstwy obiektu nadrukowuje się według instrukcji programu komputerowego na płycie schłodzonej do temperatury -15°C za pomocą drukarki cyfrowej z atramentu stanowiącego roztwór wodny substratów do wytworzenia *in situ* hydrożelu lub stanowiącego mieszaninę takich roztworów, jak roztwory wodne monomerów lub oligomerów winylowych lub akrylowych z grupy obejmującej winylopirolidon, pochodne glikoli, jak diakrylany i dimetyloakrylany poliglikolu etylenowego, polialkohol winylowy, metakrylan hydroksyetylu, zawierające inicjatory polimeryzacji, jak nadtlenek wodoru, 2',4',5',7'-tetrabromofluoresceinę (eosynę Y), fenyl-2,4,6-trimetylobenzoilofosfonian litu (LAP), 2,2'-azobis[2-metylo-N-(2-hydroksyetylo)propionamid (VA-086), 2-hydroksy-4'-(2-hydroksyetyloksy)-2-metylopropiofenon (Irgacure 2959 I2959), zaś napromieniowanie nadrukowanego zamrożonego obiektu prowadzi się w temperaturze otoczenia do pochłonięcia dawki powodującej polimeryzację i sieciowanie substratów atramentu, to jest za pomocą promieniowania UVC do pochłonięcia dawki 1 J/cm^2 lub promieniowania jonizującego ^{60}Co do pochłonięcia dawki 100 Gy .

Sposób drukowania obiektów 3D z hydrożeli fizycznych, na podstawie modeli wirtualnych tych obiektów sporządzonych za pomocą programu komputerowego, poprzez wytwarzanie, za pomocą drukarki, której program sterujący jej pracą zawiera model wirtualny wytwarzanego obiektu, kolejnych warstw obiektu, jedna na drugiej aż do wytworzenia całego obiektu, na podłożu bazowym umieszczonym na płycie schłodzonej do temperatury, w której następuje zamarzanie nadrukowanych warstw atramentów, **według wynalazku** charakteryzuje się tym, że kolejne warstwy obiektu nadrukowuje się według instrukcji programu komputerowego na płycie schłodzonej do temperatury -15°C za pomocą drukarki cyfrowej tak, że jedną linię każdej warstwy obiektu nadrukowuje się z atramentu zawierającego jeden substrat do wytworzenia *in situ* hydrożelu, zaś drugą linię z atramentu zawierającego drugi substrat do wytworzenia *in situ* hydrożelu, przy czym jako jeden atrament stosuje się roztwór wodny naturalnego polimeru, jak alginian sodu lub chitozan, zaś jako drugi atrament roztwór wodny soli metalu

dwuwartościowego, jak chlorku wapnia, soli srebra, zwłaszcza azotanu srebra lub kwasu chlorozłotowego, po czym wydrukowany element utrzymuje się na schłodzonej płycie w czasie do 48 godzin do zakończenia procesu polimeryzacji, po czym zdejmuje się ze schłodzonej płyty i pozostawia w temperaturze pokojowej.

Sposób według wynalazku dotyczy problemu drukowania obiektów 3D z hydrożeli. Wydruki 3D z hydrożeli otrzymane sposobem według wynalazku mogą być wykorzystane jako przestrzenne struktury w medycynie, biologii, inżynierii materiałowej, inżynierii biomedycznej, jako trójwymiarowe podłoża do hodowli komórek, skafoldyzowania z komórkami służące jako implanty do regeneracji uszkodzonych tkanek/narządów, struktur anatomicznych. Wydrukowane hydrożele mogą być po procesie drukowania zasiedlane komórkami, co może prowadzić dalej do przerastania komórkami takich obiektów lub komórki mogą być wprowadzane do roztworów-atramentów przed etapem drukowania obiektów z hydrożeli.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek, na którym fig. 1a i fig. 1b przedstawiają zdjęcia obiektów 3D otrzymanych w przykładach I i II, zaś fig. 2 – wykres zależności ilości frakcji zol i żel w obiekcie z hydrożelu otrzymanym w przykładzie III, od pochłoniętej dawki promieniowania.

Przykład I

Za pomocą programu komputerowego CAD zaprojektowano wirtualny model hydrożelu fizycznego 3D w postaci ramki o grubości ścianki 4 mm, o wymiarach podstawy 10 mm x 10 mm i wysokości 5 mm, który następnie załadowano do programu sterującego pracą drukarki cyfrowej. Podłoże, w postaci komercyjnej foli poliestrowej do drukowania za pomocą drukarki atramentowej, umieszczono na płycie chłodzącej o temperaturze -15°C osadzonej na stole roboczym drukarki cyfrowej. Przygotowano atrament w postaci wodnego 10% (w/v) roztworu diakrylanu poli(glikolu etylenowego) (PEGDA) (liczbowo-średnia masa cząsteczkowa = 700 g/mol) zawierającego dodatkowo 10% (w/v) nadtlenu wodoru. Przygotowanym roztworem napełniono pojemnik drukarki cyfrowej z jedną głowicą firmy REA Jet pracującą w technologii „kropla na żądanie”. Zaprojektowaną ramkę tworzącej drukując warstwa po warstwie tej ramki. Po wydrukowaniu ramki przeniesiono ją od razu w stanie zamrożonym do radiatora UV, gdzie została poddana napromienieniu promieniowaniem UVC (254 nm) do zaabsorbowania dawki promieniowania UV 1 J/cm^2 (czas napromienienia 1,5 minuty, temperatura wnętrza radiatora około 21°C). Druga próbka wydrukowanej ramki nie była napromieniona i pozostawiono ją na stole laboratoryjnym w temperaturze 21°C . Napromienienie zamrożonej ramki spowodowało polimeryzację i sieciowanie PEGDA, co w efekcie doprowadziło do powstania trwałej ramki z hydrożelu chemicznego PEGDA. Zdjęcie wytworzonej ramki z hydrożelu chemicznego PEGDA, o grubości ścianki 4 mm przedstawiono na fig. 1a rysunku.

Wydrukowaną ramkę z hydrożelu chemicznego PEGDA umieszczono w 100 ml wody destylowanej w celu obserwacji jego trwałości w czasie 4 miesięcy. Nie zaobserwowano rozpuszczania się hydrożelu, a kształt ramki pozostał taki jak po wydrukowaniu. Druga próbka wydrukowanej ramki, która nie została poddana napromienieniu, uległa rozmrożeniu w temperaturze pokojowej, co spowodowało jej rozplyniecie się na podłożu drukowanym.

Przykład II

Za pomocą programu komputerowego CAD zaprojektowano wirtualny model hydrożelu fizycznego 3D w postaci ramki o grubości ścianki 0,5 mm, o wymiarach podstawy 10 mm x 10 mm i wysokości 5 mm, który następnie załadowano do programu sterującego pracą drukarki cyfrowej. Podłoże, w postaci komercyjnej foli poliestrowej do drukowania za pomocą drukarki atramentowej, umieszczono na płycie chłodzącej o temperaturze -15°C osadzonej na stole roboczym drukarki cyfrowej. Przygotowano atrament w postaci wodnego 10% (w/v) roztworu PEGDA zawierającego dodatkowo 10% (w/v) nadtlenu wodoru. Przygotowanym roztworem napełniono pojemnik drukarki cyfrowej z jedną głowicą firmy REA Jet pracującą w technologii „kropla na żądanie”. Zaprojektowaną ramkę tworzącej drukując warstwa po warstwie tej ramki. Po wydrukowaniu ramki przeniesiono ją od razu, w stanie zamrożonym, do radiatora UV, gdzie została poddana napromienieniu dawką promieniowania UVC (254 nm) równą 1 J/cm^2 (czas napromienienia 1,5 minuty, temperatura wnętrza radiatora około 21°C). Napromienienie zamrożonej ramki spowodowało polimeryzację i sieciowanie PEGDA, co w efekcie doprowadziło do powstania ramki z trwałego hydrożelu chemicznego PEGDA. Zdjęcie wytworzonej ramki z hydrożelu chemicznego PEGDA, o grubości ścianki 0,5 mm przedstawiono na fig. 1b rysunku. Wydrukowaną ramkę z hydrożelu chemicznego PEGDA umieszczono w 100 ml wody destylowanej w celu obserwacji

jego trwałości w czasie 12 miesięcy. Kształt ramki pozostał niezmienny w okresie obserwacji; hydrożel nie uległ rozpuszczeniu w wodzie.

Przykład III

Za pomocą programu komputerowego CAD zaprojektowano wirtualny model hydrożelu fizycznego 3D w postaci ramki o grubości ścianki 4 mm, o wymiarach podstawy 10 mm x 10 mm i wysokości 5 mm, który następnie załadowano do programu sterującego pracą drukarki cyfrowej. Podłoże, w postaci komercyjnej foli poliestrowej do drukowania za pomocą drukarki atramentowej, umieszczono na płycie chłodzącej o temperaturze -15°C osadzonej na stole roboczym drukarki cyfrowej. Przygotowano atrament w postaci wodnego 10% (w/v) roztworu PEGDA zawierającego dodatkowo 10% (w/v) nadtlenu wodoru. Przygotowanym roztworem napełniono pojemnik drukarki cyfrowej z jedną głowicą firmy REA Jet pracującą w technologii „kropla na żądanie”. Zaprojektowaną ramkę tworzący drukując warstwa po warstwie tej ramki. Po wydrukowaniu ramki 7 próbek tej ramki przeniesiono od razu, w stanie zamrożonym, do radiatora UV, gdzie zostały napromienione dawkami promieniowaniem UVC (254 nm) z zakresu od 0,2 do 5 J/cm² (temperatura wnętrza radiatora około 21°C). Napromienienie zamrożonych próbek ramki spowodowało polimeryzację i sieciowanie PEGDA, co w efekcie doprowadziło do powstania próbek ramki z trwałego hydrożelu chemicznego PEGDA. Następnie próbki wydrukowanej ramki przeniesiono do zlewek zawierających po 100 ml wody destylowanej w celu przeprowadzenia analizy żel-zol. Wynik analizy ilustruje fig. 2 rysunku, na którym przedstawiono wykres zależności ilości frakcji niespolimeryzowanej/niesieciowanej (zol) i frakcji spolimeryzowanej/usieciowanej (żel) w funkcji zaabsorbowanej dawki promieniowania UVC. Wykres przedstawiony na fig. 2 rysunku ilustruje możliwość uzyskiwania obiektów drukowanych z hydrożeli o różnej zawartości usieciowanych makrocząsteczek, czyli frakcji żel w zależności od pochłoniętej dawki promieniowania UV.

Przykład IV

Za pomocą programu komputerowego CAD zaprojektowano wirtualny model hydrożelu fizycznego 3D w postaci ramki o grubości ścianki 4 mm, o wymiarach podstawy 10 mm x 10 mm i wysokości 5 mm, który następnie załadowano do programu sterującego pracą drukarki cyfrowej. Podłoże, w postaci komercyjnej foli poliestrowej do drukowania za pomocą drukarki atramentowej, umieszczono na płycie chłodzącej o temperaturze -15°C osadzonej na stole roboczym drukarki cyfrowej. Przygotowano atrament w postaci wodnego 2% (w/v) roztworu alginianu sodu oraz roztwór 0,15 mol/dm³ chlorku wapnia. Przygotowanymi roztworami napełniono 2 pojemniki drukarki cyfrowej z dwoma głowicami firmy REA Jet pracującymi w technologii „kropla na żądanie”. Zaprojektowaną ramkę tworzący wykonując warstwa po warstwie tej ramki tak, że na kroplę roztworu alginianu sodu nanoszono kroplę chlorku wapnia, to znaczy najpierw wybraną linię danej warstwy drukowano pierwszym atramentem, a następnie tę samą linię drukowano drugim atramentem. Naniesienie obu roztworów powodowało reakcję *in situ* sieciowania fizycznego makrocząsteczek alginianu sodowego jonami wapnia.

W ten sposób uzyskano ramkę z hydrożelu fizycznego alginianu wapnia.

Wydrukowaną ramkę utrzymywano w stanie zamrożenia na schłodzonej płycie w czasie 48 godzin, po czym przeniesiono w stanie zamrożenia z płyty chłodzącej na stół laboratoryjny i pozostawiono w temperaturze 21°C na czas potrzebny do osiągnięcia temperatury pokojowej, a następnie przeniesiono do 100 ml wody destylowanej, w której ramka nie uległa rozpuszczeniu w czasie 2-óch tygodni.

Przykład V

Za pomocą programu komputerowego CAD zaprojektowano wirtualny model hydrożelu fizycznego 3D w postaci ramki o grubości ścianki 4 mm, o wymiarach podstawy 10 mm x 10 mm i wysokości 5 mm, który następnie załadowano do programu sterującego pracą drukarki cyfrowej. Podłoże, w postaci komercyjnej foli poliestrowej do drukowania za pomocą drukarki atramentowej, umieszczono na płycie chłodzącej o temperaturze -15°C osadzonej na stole roboczym drukarki cyfrowej. Przygotowano atrament w postaci wodnego 2% (w/v) roztworu chitozanu oraz roztwór 10% (w/v) azotanu srebra. Przygotowanymi roztworami napełniono 2 pojemniki drukarki cyfrowej z dwoma głowicami firmy REA Jet pracującymi w technologii „kropla na żądanie”. Zaprojektowaną ramkę tworzący wykonując warstwa po warstwie tej ramki tak, że na kroplę roztworu chitozanu nanoszono kroplę azotanu srebra, to znaczy tak, że najpierw wybraną linię danej warstwy drukowano pierwszym atramentem, a następnie tę samą linię drukowano drugim atramentem. Naniesienie obu roztworów powodowało reakcję *in situ* sieciowania fizycznego makrocząsteczek chitozanu jonami srebra. W ten sposób uzyskano ramkę z hydrożelu fizycznego chitozan-srebro.

Wydrukowaną ramkę utrzymywano w stanie zamrożenia na schłodzonej płycie w czasie 48 godzin, po czym przeniesiono w stanie zamrożenia z płyty chłodzącej na stół laboratoryjny i pozostawiono

w temperaturze 21°C na czas potrzebny do osiągnięcia temperatury pokojowej, a następnie przeniesiono do 100 ml wody destylowanej, w której ramka nie uległa rozpuszczeniu w czasie 72 godzin.

Przykład VI

Za pomocą programu komputerowego CAD zaprojektowano wirtualny model hydrożelu fizycznego 3D w postaci ramki o grubości ścianki 4 mm, o wymiarach podstawy 10 mm x 10 mm i wysokości 5 mm, który następnie załadowano do programu sterującego pracą drukarki cyfrowej. Podłoże, w postaci komercyjnej folii poliestrowej do drukowania za pomocą drukarki atramentowej, umieszczono na płycie chłodzącej o temperaturze -15°C osadzonej na stole roboczym drukarki cyfrowej. Przygotowano atrament w postaci wodnego 2% (w/v) roztworu chitozanu oraz roztwór 1 % (w/v) kwasu chloro-złotego. Przygotowanymi roztworami napełniono 2 pojemniki drukarki cyfrowej z dwoma głowicami firmy REA Jet pracującymi w technologii „kropla na żądanie”. Zaprojektowaną ramkę tworzący warstwa po warstwie tej ramki tak, że na kroplę roztworu chitozanu nanoszono kroplę roztworu kwasu chloro-złotego, to znaczy tak, że najpierw wybraną linię danej warstwy drukowano pierwszym atramentem, a następnie tę samą linię drukowano drugim atramentem. Naniesienie obu roztworów powodowało reakcję *in situ* sieciowania fizycznego makrocząsteczek chitozanu jonami złota. W ten sposób wytworzono ramkę z hydrożelu fizycznego chitozan-złoto.

Wydrukowaną ramkę utrzymywano w stanie zamrożenia na schłodzonej płycie przez 5 godzin, a następnie przenoszono w stanie zamrożenia z płyty chłodzącej na stół laboratoryjny i pozostawiono w temperaturze 21°C na czas potrzebny do osiągnięcia temperatury pokojowej, a następnie przeniesiono do 100 ml wody destylowanej, w której ramka nie uległa rozpuszczeniu w czasie 72 godzin.

Przykład VII

Za pomocą programu komputerowego CAD zaprojektowano wirtualny model hydrożelu fizycznego 3D w postaci ramki o grubości ścianki 4 mm, o wymiarach podstawy 10 mm x 10 mm i wysokości 5 mm, który następnie załadowano do programu sterującego pracą drukarki cyfrowej. Podłoże, w postaci komercyjnej folii poliestrowej do drukowania za pomocą drukarki atramentowej, umieszczono na płycie chłodzącej o temperaturze -15°C osadzonej na stole roboczym drukarki cyfrowej. Przygotowano atrament w postaci wodnego 1,5% (w/v) roztworu chitozanu (polimer kationowy) oraz roztwór 1,5% (w/v) alginianu sodu (polimer anionowy). Przygotowanymi roztworami napełniono 2 pojemniki drukarki cyfrowej z dwoma głowicami firmy REA Jet pracującymi w technologii „kropla na żądanie”. Zaprojektowaną ramkę tworzący warstwa po warstwie tej ramki tak, że na kroplę roztworu chitozanu nanoszono kroplę roztworu alginianu, to znaczy tak, że najpierw wybraną linię danej warstwy drukowano pierwszym atramentem, a następnie tę samą linię drukowano drugim atramentem. Naniesienie obu roztworów powodowało reakcję *in situ* między makrocząsteczkami chitozanu i alginianu sodu. W ten sposób wytworzono ramkę z hydrożelu fizycznego chitozan-alginian.

Wydrukowaną ramkę utrzymywano w stanie zamrożenia na schłodzonej płycie przez 5 godzin, a następnie przeniesiono w stanie zamrożenia z płyty chłodzącej na stół laboratoryjny i pozostawiono w temperaturze 21°C, na czas potrzebny do osiągnięcia temperatury pokojowej, a następnie przeniesiono do 100 ml wody destylowanej, w której ramka nie uległa rozpuszczeniu w czasie 72 godzin.

Przykład VIII

Za pomocą programu komputerowego CAD zaprojektowano wirtualny model hydrożelu fizycznego 3D w postaci ramki o grubości ścianki 4 mm, o wymiarach podstawy 10 mm x 10 mm i wysokości 5 mm, który następnie załadowano do programu sterującego pracą drukarki cyfrowej. Podłoże, w postaci komercyjnej folii poliestrowej do drukowania za pomocą drukarki atramentowej, umieszczono na płycie chłodzącej o temperaturze -15°C osadzonej na stole roboczym drukarki cyfrowej. Przygotowano 4 atramenty, przy czym każdy zawierał 10% (w/v) roztwór wodny diakrylanu poli(glikolu etylenowego) i jeden z czterech inicjatorów reakcji: 0,1% (w/v) roztwór eosyny Y, 0,1% (w/v) roztwór LAP, 0,1% (w/v) roztwór VA-086, 0,1% (w/v) roztwór Irgacure 2959. Przygotowanymi atramentami napełniano kolejno pojemnik drukarki cyfrowej z 1 głowicą firmy REA Jet pracującą w technologii „kropla na żądanie”. Zaprojektowaną ramkę tworzący warstwa po warstwie tej ramki kolejno z 4 atramentów. Po wydrukowaniu ramek, przeniesiono je od razu, w stanie zamrożonym, do radiatorów promieniowania o długości fali w zależności od drugiego składnika atramentu, tj. odpowiednio 519, 405, 365 i 365 nm, gdzie zostały poddane napromienieniu w czasie 10 minut. Po tym czasie umieszczono je w 100 ml wody destylowanej, w której ramki nie uległy rozpuszczeniu w czasie 48 godzin.

Przykład IX

Za pomocą programu komputerowego CAD zaprojektowano wirtualny model hydrożelu fizycznego 3D w postaci ramki o grubości ścianki 4 mm, o wymiarach podstawy 10 mm x 10 mm i wysokości 5 mm, który następnie załadowano do programu sterującego pracą drukarki cyfrowej. Podłoże, w postaci komercyjnej foli poliestrowej do drukowania za pomocą drukarki atramentowej, umieszczono na płycie chłodzącej o temperaturze -15°C osadzonej na stole roboczym drukarki cyfrowej. Przygotowano atrament w postaci wodnego 10% (w/v) roztworu zawierającego dodatkowo 10% (w/v) nadtlenu wodoru. Przygotowanym roztworem napełniono pojemnik drukarki cyfrowej z jedną głowicą firmy RFA Jet pracującą w technologii „kropla na żądanie”. Zaprojektowaną ramkę tworzący warstwa po warstwie tej ramki. Po wydrukowaniu ramki przeniesiono ją od razu w stanie zamrożonym do komory promieniowania jonizującego (^{60}Co), gdzie została napromieniowana dawką 100 Gy w temperaturze około 21°C . Napromienienie zamrożonej ramki doprowadziło do powstania trwałego hydrożelu chemicznego PEGDA.

Wydrukowaną ramkę z hydrożelu chemicznego PEGDA umieszczono w 100 ml wody destylowanej w celu obserwacji jego trwałości w czasie 4 miesięcy. Nie zaobserwowano rozpuszczania się hydrożelu, a kształt ramki pozostał taki jak po wydrukowaniu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób drukowania obiektów 3D z hydrożeli chemicznych, na podstawie modeli wirtualnych tych obiektów sporządzonych za pomocą programu komputerowego, poprzez wytwarzanie, za pomocą drukarki, której program sterujący jej pracą zawiera model wirtualny wytwarzanego obiektu, kolejnych warstw obiektu, jedna na drugiej aż do wytworzenia całego obiektu na podłożu bazowym umieszczonym na płycie schłodzonej do temperatury, w której następuje zamrażanie nadrukowanych warstw atramentów, a następnie napromieniowanie wytworzonego obiektu, **znamienny tym**, że kolejne warstwy obiektu nadrukowuje się według instrukcji programu komputerowego na płycie schłodzonej do temperatury -15°C za pomocą drukarki cyfrowej z atramentu stanowiącego roztwór wodny substratów do wytworzenia *in situ* hydrożelu lub stanowiącego mieszaninę takich roztworów, jak roztwory wodne monomerów lub oligomerów winylowych lub akrylowych z grupy obejmującej winylopirolidon, pochodne glikoli, jak diakrylany i dimetyloakrylany poliglikolu etylenowego, polialkohol winylowy, metakrylan hydroksyetylu, zawierające inicjatory polimeryzacji, jak nadtlenek wodoru, 2',4',5',7'-tetrabromofluoresceinę (eosynę Y), fenyl-2,4,6-trimetylobenzoilofosfonian litu (LAP), 2,2'-azobis[2-metylo-N-(2-hydroksyetylo)propionamid (VA-086), 2-hydroksy-4'-(2-hydroksyetylo)-2-metylopropionfenon (Irgacure 2959 I2959), zaś napromieniowanie nadrukowanego zamrożonego obiektu prowadzi się w temperaturze otoczenia do pochłonięcia dawki powodującej polimeryzację i sieciowanie substratów atramentu, to jest za pomocą promieniowania UVC do pochłonięcia dawki 1 J/cm^2 lub promieniowania jonizującego ^{60}Co do pochłonięcia dawki 100 Gy.
2. Sposób drukowania obiektów 3D z hydrożeli fizycznych, na podstawie modeli wirtualnych tych obiektów sporządzonych za pomocą programu komputerowego, poprzez wytwarzanie, za pomocą drukarki, której program sterujący jej pracą zawiera model wirtualny wytwarzanego obiektu, kolejnych warstw obiektu, jedna na drugiej aż do wytworzenia całego obiektu, na podłożu bazowym umieszczonym na płycie schłodzonej do temperatury, w której następuje zamrażanie nadrukowanych warstw atramentów, **znamienny tym**, że kolejne warstwy obiektu nadrukowuje się według instrukcji programu komputerowego na płycie schłodzonej do temperatury -15°C za pomocą drukarki cyfrowej tak, że jedną linię każdej warstwy obiektu nadrukowuje się z atramentu zawierającego jeden substrat do wytworzenia *in situ* hydrożelu, zaś drugą linię z atramentu zawierającego drugi substrat do wytworzenia *in situ* hydrożelu, przy czym jako jeden atrament stosuje się roztwór wodny naturalnego polimeru, jak alginian sodu lub chitozanu zaś jako drugi atrament roztwór w odm soli metalu dwuwartościowego, jak chlorku wapnia, soli srebra, zwłaszcza azotanu srebra lub kwasu chlorozłotowego, po czym wydrukowany element utrzymuje się na schłodzonej płycie w czasie do 48 godzin do zakończenia procesu polimeryzacji, po czym zdejmuje się ze schłodzonej płyty i pozostawia w temperaturze pokojowej.

Rysunki

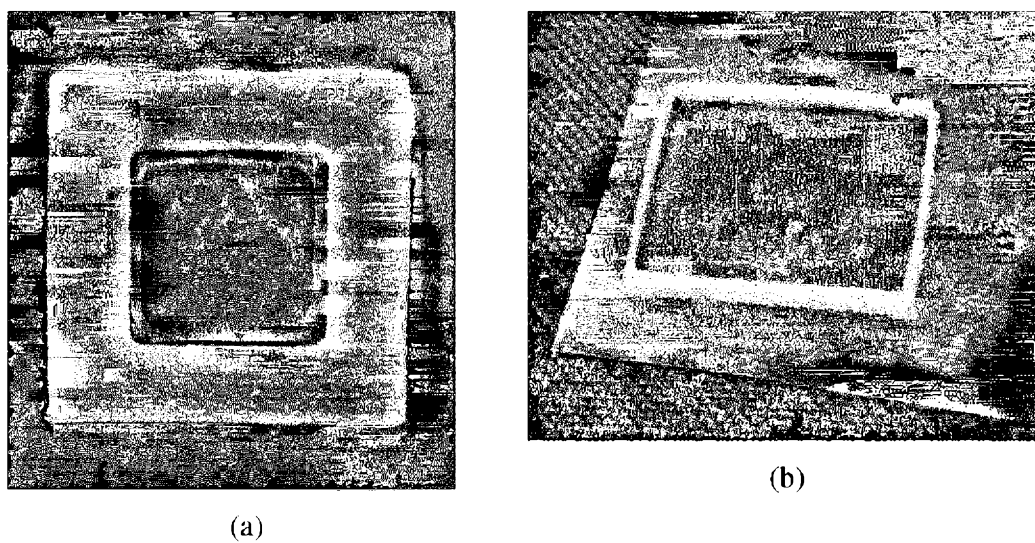


Fig. 1

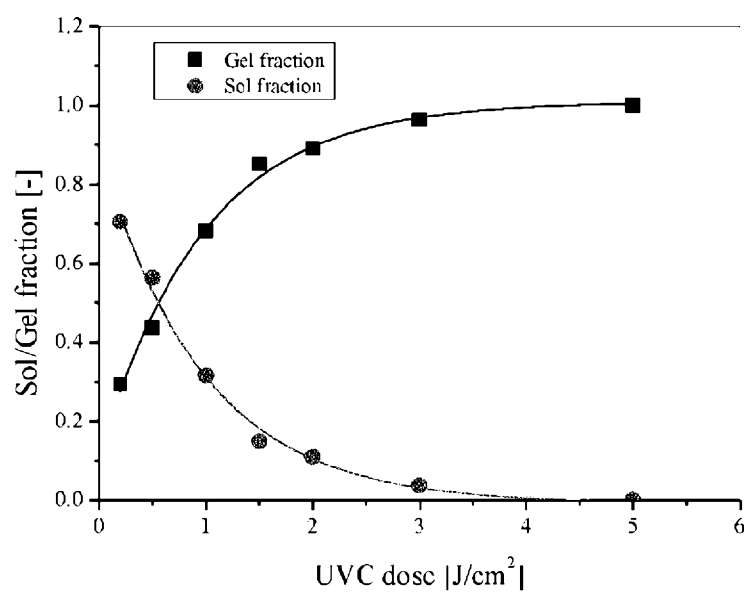


Fig. 2