



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108025491 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(21)申请号 201680052379.8

(22)申请日 2016.10.28

(30)优先权数据

10-2015-0153963 2015.11.03 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.03.09

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2016/012286 2016.10.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/078332 KO 2017.05.11

(71)申请人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 金美经 金俊衡 朴圣恩 白胜我

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 梁笑

(51)Int.Cl.

*B29C 64/124*(2017.01)

*B29C 64/40*(2017.01)

*B33Y 40/00*(2015.01)

*B33Y 70/00*(2015.01)

*C07C 225/06*(2006.01)

*C07D 251/30*(2006.01)

权利要求书9页 说明书13页

(54)发明名称

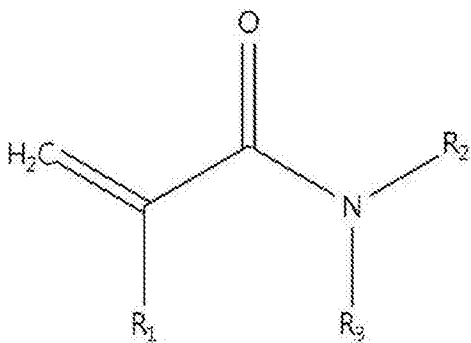
用于形成三维物体的方法

(57)摘要

本发明涉及用于形成三维物体的方法。根据本发明,当通过喷墨法制造三维物体时,可以除去支撑体而不损坏结构体,使得可以简单且经济地制造三维物体。

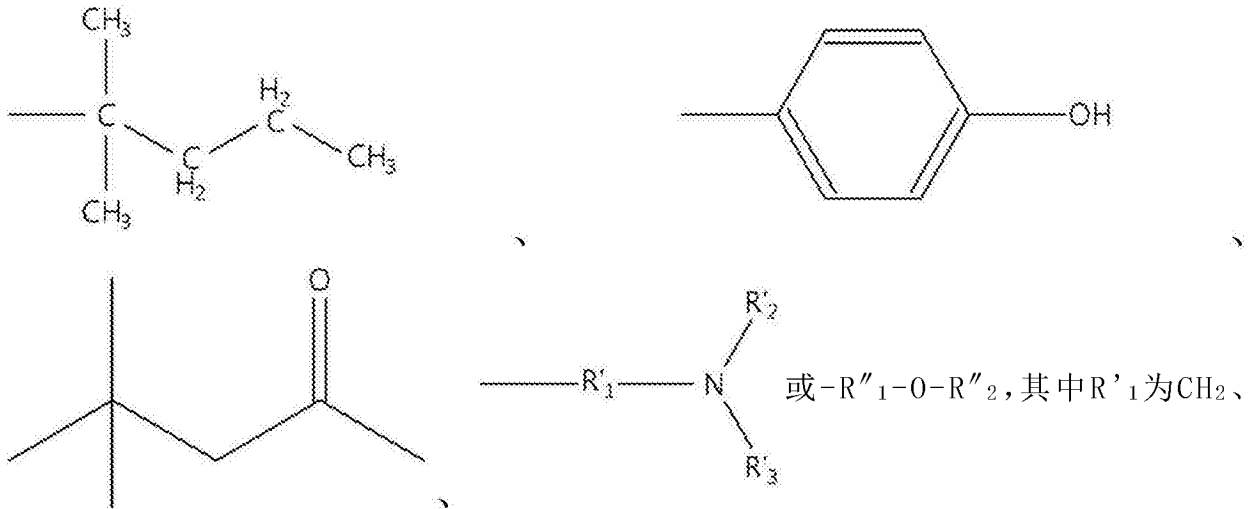
1. 一种用于形成三维物体的方法,包括以下步骤:
  - a) 通过层合多个层来形成包括结构体和支撑体的三维物体;以及
  - b) 通过将所述支撑体溶解在水中或者水和极性有机溶剂的混合溶液中来除去所述支撑体。
2. 根据权利要求1所述的用于形成三维物体的方法,其还包括干燥已除去所述支撑体的三维物体的步骤c)。
3. 根据权利要求1所述的用于形成三维物体的方法,其中所述极性有机溶剂为选自以下的至少一者:醇、二醇、二醇醚、酮、氯系、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砜(DMSO)和乙腈。
4. 根据权利要求1所述的用于形成三维物体的方法,其中所述极性有机溶剂为选自以下的至少一者:甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇、乙二醇单丁醚、丙酮、甲基乙基酮(MEK)、氯仿、氯苯、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砜(DMSO)和乙腈。
5. 根据权利要求1所述的用于形成三维物体的方法,其中所述极性有机溶剂为选自以下的至少一者:甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇和乙二醇单丁醚。
6. 根据权利要求1所述的用于形成三维物体的方法,其中所述支撑体通过使包含含胺单体和固化剂的用于三维打印支撑体的墨组合物固化的步骤来制造。
7. 根据权利要求6所述的用于形成三维物体的方法,其中所述用于三维打印支撑体的墨组合物还包含含有乙烯基和丙烯酸酯基中至少一者的单体。
8. 根据权利要求7所述的用于形成三维物体的方法,其中所述用于三维打印支撑体的墨组合物还包含水溶性聚合物。
9. 根据权利要求7所述的用于形成三维物体的方法,其中所述用于三维打印支撑体的墨组合物还包含乙烯基醚化合物。
10. 根据权利要求8所述的用于形成三维物体的方法,其中所述用于三维打印支撑体的墨组合物还包含乙烯基醚化合物。
11. 根据权利要求6所述的用于形成三维物体的方法,其中所述含胺单体为以下化学式1的化合物:

[化学式1]



在化学式1中,  $R_1$  为氢或甲基, 以及  $R_2$  和  $R_3$  各自独立地为氢、 $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、乙烯基、烷氧基、环己基、苯基、苄基、烷基胺基、烷基酯基或烷基醚基。

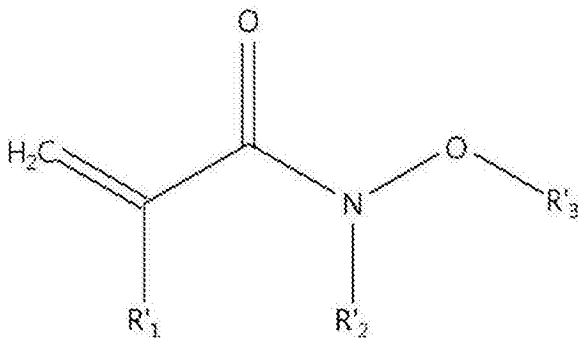
12. 根据权利要求11所述的用于形成三维物体的方法,其中  $R_2$  和  $R_3$  各自独立地为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、



CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、CH(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>或C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>，R'<sub>2</sub>和R'<sub>3</sub>各自独立地为氢、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>或-CH=CH<sub>2</sub>，R''<sub>1</sub>为CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、CH(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>或C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>，以及R''<sub>2</sub>为氢、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>或-CH=CH<sub>2</sub>。

13. 根据权利要求11所述的用于形成三维物体的方法，其中所述化学式1的化合物为以下化学式1a的化合物：

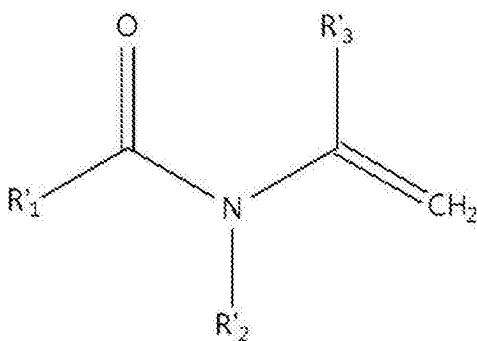
[化学式1a]



在化学式1a中，R'<sub>1</sub>为氢或甲基，以及R'<sub>2</sub>和R'<sub>3</sub>各自独立地为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基或-CH=CH<sub>2</sub>。

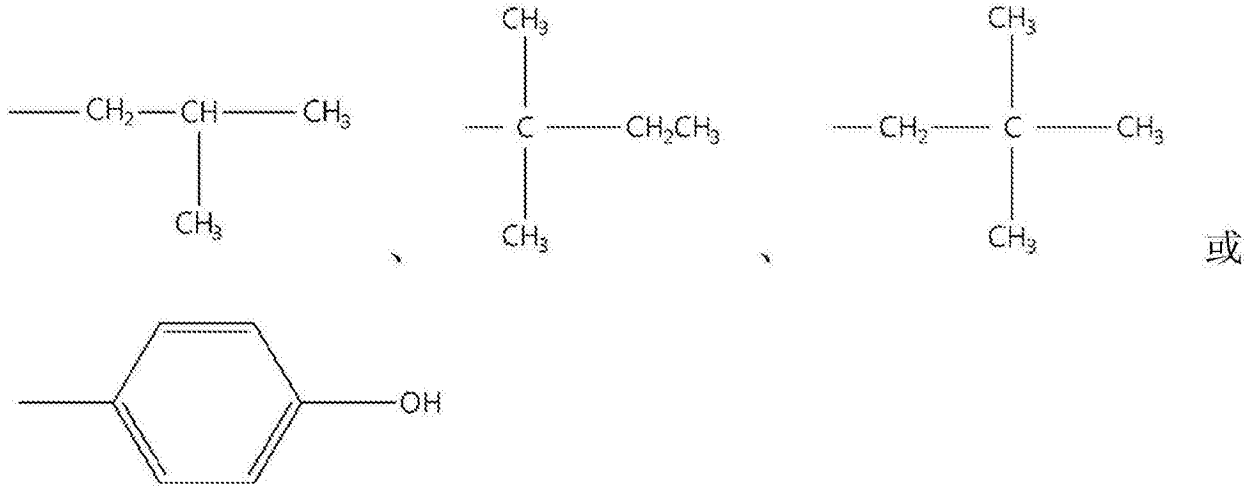
14. 根据权利要求6所述的用于形成三维物体的方法，其中所述含胺单体为以下化学式2的化合物：

[化学式2]



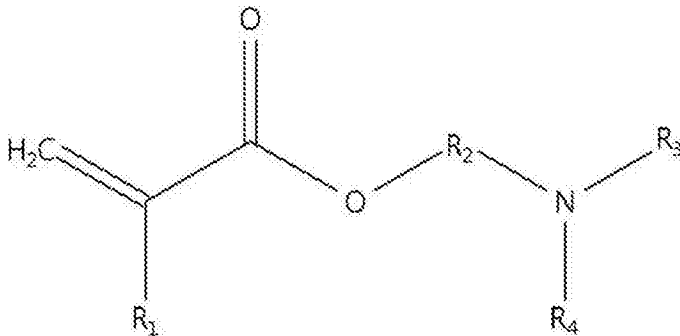
在化学式2中, R'1和R'2各自独立地为氢、C1至C10烷基、乙烯基、烷氧基、环己基、苯基、苄基、烷基胺基、烷基酯基或烷基醚基, 以及R'3为氢或甲基。

15. 根据权利要求14所述的用于形成三维物体的方法, 其中R'1和R'2各自独立地为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、



16. 根据权利要求6所述的用于形成三维物体的方法, 其中所述含胺单体为以下化学式3的化合物:

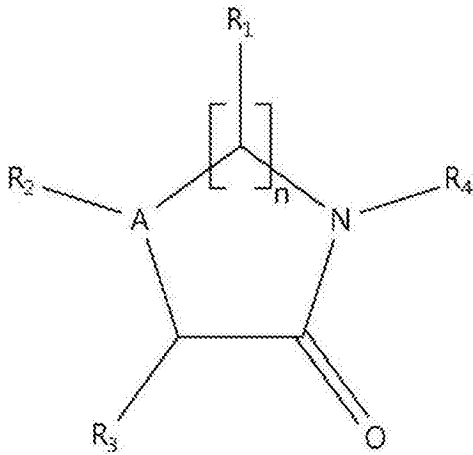
[化学式3]



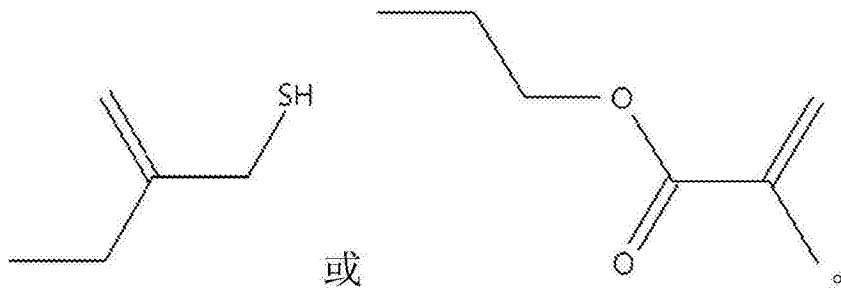
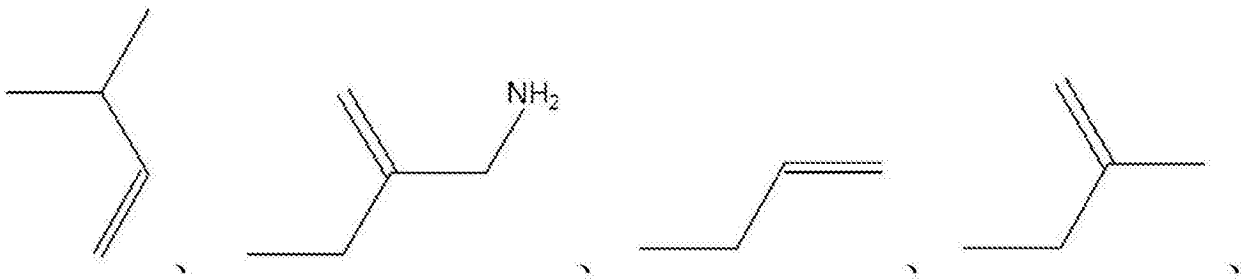
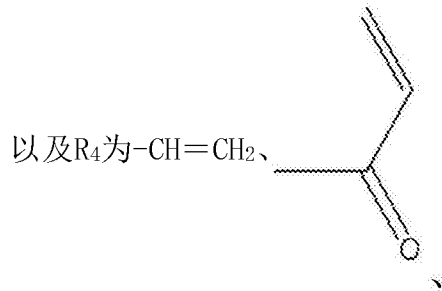
在化学式3中, R1为氢或甲基, R2为CH2、CH2CH2、CH2CH2CH2、CH(CH2)CH2、CH2CH2CH2CH2、CH2C(CH3)2或C(CH3)2CH2CH2, 以及R3和R4各自独立地为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、-CH=CH2或-CH2-CH=CH2。

17. 根据权利要求6所述的用于形成三维物体的方法, 其中所述含胺单体为以下化学式4的化合物:

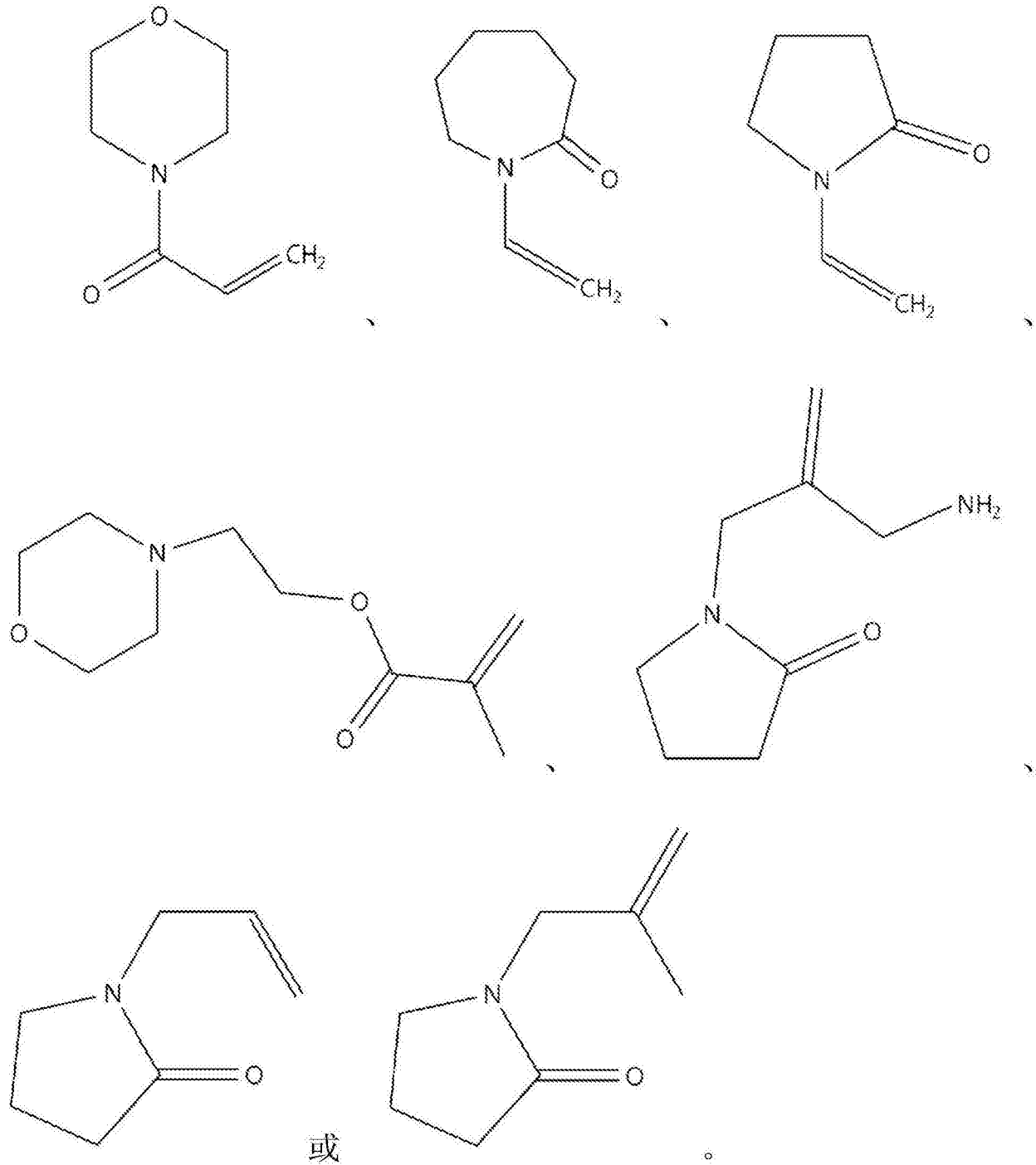
[化学式4]



在化学式4中, n为1至4的整数, A为C、O、N或S, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>各自独立地为氢或C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烷基,

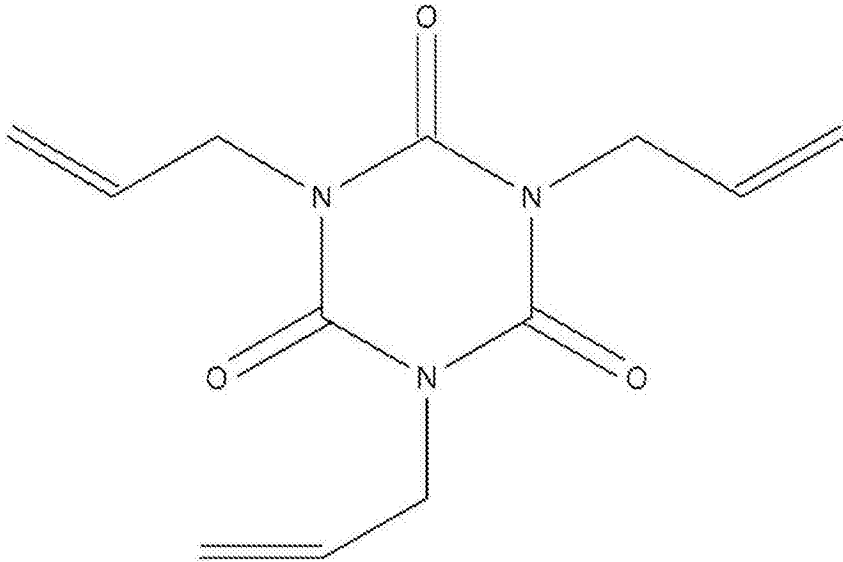


18. 根据权利要求17所述的用于形成三维物体的方法, 其中所述化学式4的化合物为选自以下化合物的化合物:

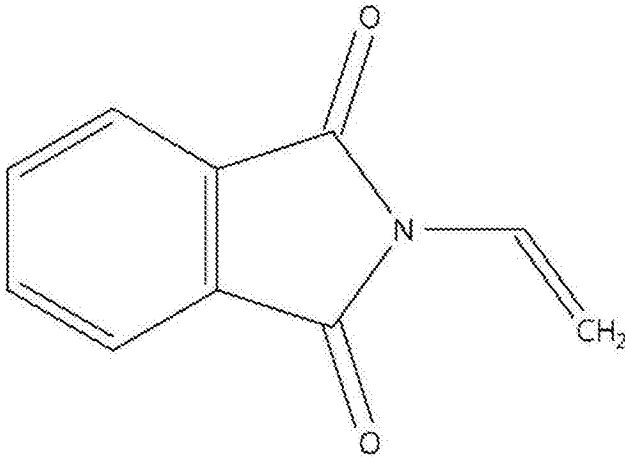


19. 根据权利要求6所述的用于形成三维物体的方法,其中所述含胺单体为以下化学式5、化学式6或化学式7的化合物:

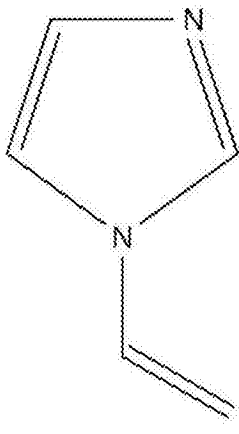
[化学式5]



[化学式6]



[化学式7]

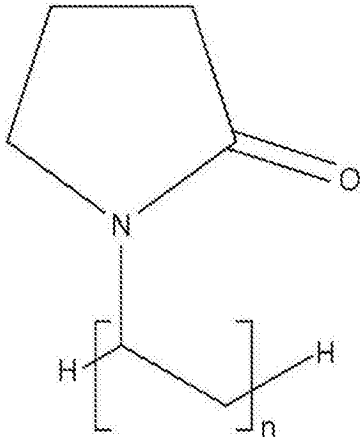


20. 根据权利要求7所述的用于形成三维物体的方法,其中所述含有乙烯基和丙烯酸酯基中至少一者的单体为选自以下的至少一者:乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟甲酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、乙基-2-羟基丙烯酸酯、2-(丙酰氧基)乙基氢琥珀酸酯和甲基丙烯酸。

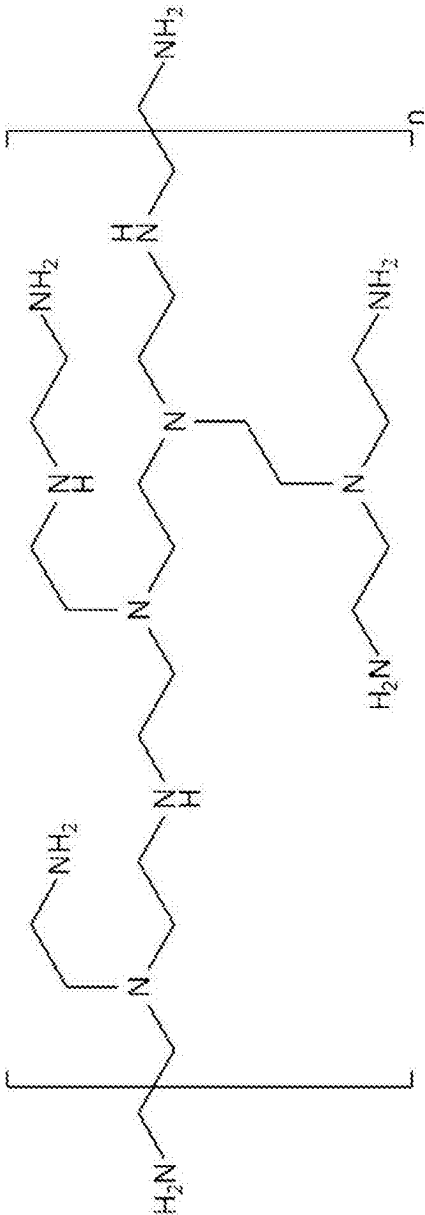
21. 根据权利要求8所述的用于形成三维物体的方法,其中所述水溶性聚合物为选自以

下化学式8a至化学式8e的化合物中的至少一者：

[化学式8a]

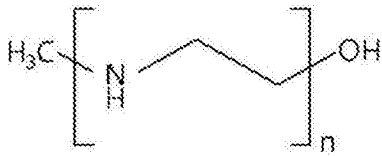


[化学式8b]

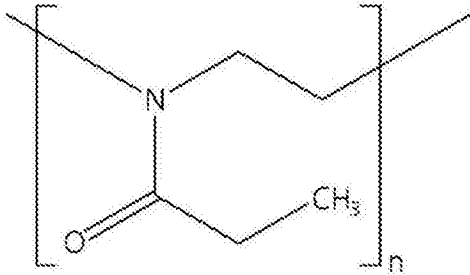


[化学式8c]

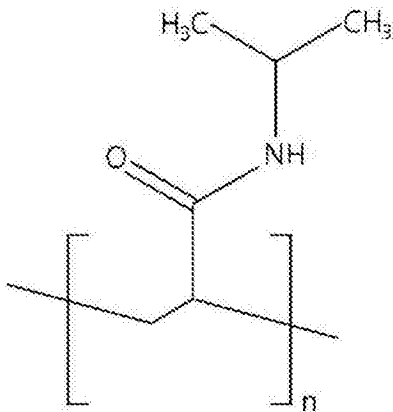




[化学式8d]



[化学式8e]



在化学式8a至化学式8e中， $n$ 为50至25,000的整数。

22. 根据权利要求9或权利要求10所述的用于形成三维物体的方法，其中所述乙烯基醚化合物为选自以下的至少一者：4-羟丁基乙烯基醚(HBVE)、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚(二乙二醇二乙烯基醚)、三乙二醇二乙烯基醚和1,4-丁二醇二乙烯基醚。

23. 根据权利要求6所述的用于形成三维物体的方法，其中所述固化剂为光引发剂。

24. 根据权利要求6所述的用于形成三维物体的方法，其还包含添加剂。

25. 根据权利要求24所述的用于形成三维物体的方法，其中所述添加剂为选自以下的至少一者：表面活性剂、增塑剂、阻聚剂、消泡剂、稀释剂、热稳定剂和粘度控制剂。

26. 根据权利要求6所述的用于形成三维物体的方法，其中基于所述组合物的总重量，所述含胺单体以10重量%至99.9重量%的量包含在内。

27. 根据权利要求7所述的用于形成三维物体的方法，其中基于所述组合物的总重量，所述含有乙烯基和丙烯酸酯基中至少一者的单体以0.1重量%至80重量%的量包含在内。

28. 根据权利要求8所述的用于形成三维物体的方法，其中基于所述组合物的总重量，所述水性聚合物以0.1重量%至30重量%的量包含在内。

29. 根据权利要求9所述的用于形成三维物体的方法，其中基于所述组合物的总重量，所述乙烯基醚化合物以0.1重量%至50重量%的量包含在内。

30. 根据权利要求6所述的用于形成三维物体的方法，其中基于所述组合物的总重量，

所述固化剂以0.01重量%至20重量%的量包含在内。

31. 根据权利要求1所述的用于形成三维物体的方法,其中所述支撑体通过使包含基于(甲基)丙烯酸胺的单体、基于乙烯基的单体、水溶性聚合物和固化剂的支撑墨组合物固化的步骤来制造。

32. 根据权利要求1所述的用于形成三维物体的方法,其中所述支撑体通过使包含二甲基丙烯酸胺、1-乙烯基-2-吡咯烷酮(VP)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和基于双丙烯酸基磷的固化剂(Irgacure 819)的支撑墨组合物固化的步骤来制造。

33. 根据权利要求1所述的用于形成三维物体的方法,其中在进行步骤b)时,水或者所述水和极性有机溶剂的混合溶液的温度为20℃至90℃。

34. 根据权利要求1所述的用于形成三维物体的方法,其中在进行步骤b)时,水或者所述水和极性有机溶剂的混合溶液的温度为40℃至60℃。

35. 根据权利要求1所述的用于形成三维物体的方法,其还包括在进行步骤b)时搅拌或超声处理水或者所述水和极性有机溶剂的混合溶液的步骤。

36. 根据权利要求2所述的用于形成三维物体的方法,其中所述步骤c)的干燥通过自然干燥或干燥装置来进行。

37. 根据权利要求2所述的用于形成三维物体的方法,其中所述步骤c)的干燥通过自然干燥来进行。

## 用于形成三维物体的方法

### 技术领域

[0001] 本申请要求于2015年11月3日提交的韩国专利申请第10-2015-0153963号的优先权权益,其出于所有目的通过引用整体并入本文。

[0002] 本发明涉及用于形成三维物体的方法。

### 背景技术

[0003] 当今,为了迅速地对生产产品的无限竞争市场的各种需求做出反应,三维打印技术正在迅速普及。原因在于,企业通过选择三维技术尽可能快地解决了产品开发过程期间的技术问题,并因此可以降低成本并且可以使概念设计到完成产品的生产过程最小化。通过喷墨技术形成三维物体的技术可以通过非常薄的层精确地实现产品形状,因此,其具有可以非常容易地根据各工业领域所需的技术和用途而应用的优点。

[0004] 当通过喷墨技术形成三维物体时,支撑墨应与结构体墨一起用作主要成分。因此,当制造悬在空中的形式的结构时,支撑墨在下部暂时形成支撑体用以支撑,并且稍后应将支撑体去除干净。

### 发明内容

[0005] 技术问题

[0006] 过去,在形成三维物体之后,应手动除去支撑部并且应手动或通过喷水法逐个除去剩余部,非常不方便。因此,存在生产率降低且不经济的问题。因此,需要不通过手而容易地除去支撑体的方法。

[0007] 考虑到相关技术中的上述问题而做出本发明,

[0008] 本发明的目的是提供用于形成三维物体的方法:当通过喷墨法制造三维物体时,所述方法可以除去支撑体而不损坏结构体,使得可以简单且经济地制造三维物体。

[0009] 技术方案

[0010] 本发明提供了用于形成三维物体的方法,包括以下步骤:

[0011] a) 通过层合多个层来形成包括结构体和支撑体的三维物体;以及

[0012] b) 通过将支撑体溶解在水中或者水和极性有机溶剂的混合溶液中来除去支撑体。

[0013] 有益效果

[0014] 根据本发明,具有这样的优点:当通过喷墨法制造三维物体时,可以除去支撑体而不损坏结构体,使得可以简单且经济地制造三维物体。

### 具体实施方式

[0015] 本发明涉及用于形成三维物体的方法。在下文中,将针对每个步骤详细地描述该形成方法。

[0016] 首先,进行通过层合多个层来形成包括结构体和支撑体的三维物体的步骤a)。

[0017] 步骤a) 是通过喷墨打印用于形成三维物体的结构体墨和支撑墨来形成包括结构

体和支撑体的三维物体。当形成三维物体时,可以控制辐射强度。例如,当形成下层时,降低辐射强度以减缓固化反应,从而减少固化收缩,而当形成上层时,增加辐射强度以实现固化。

[0018] 步骤a)是通过以非常薄的层形式喷涂可光固化树脂来精确地打印包括薄壁、悬突物和工作部的三维物体。对于每个层,结构体墨组合物和支撑墨组合物一起喷涂,并且支撑墨组合物允许形成诸如悬突物、腔、孔等的形状。打印头沿X轴和Y轴移动,并将墨组合物喷涂在模板上。在喷涂一层的墨组合物时,立即通过该打印头左右侧的UV灯使结构体墨组合物和支撑墨组合物固化。为了喷涂到下一层,模板下降,然后重复相同的过程以形成最终的三维物体。

[0019] 在本发明的一个实施方案中,

[0020] 结构体可以通过使包含基于丙烯酰基的可光固化树脂、固化剂、阻聚剂和光敏剂的结构体墨组合物固化的步骤来制造;

[0021] 优选地,基于丙烯酰基的可光固化树脂可以为选自以下的至少一者:二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)、三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸苄酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、双酚A(E0)<sub>4</sub>二丙烯酸酯、甘油(PO)<sub>3</sub>三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯,但不限于此。

[0022] 在本发明的一个实施方案中,

[0023] 固化剂可以根据固化方法而变化,并且其可以为本领域使用的任一种而没有特别限制。作为固化剂的具体实例,可以使用光引发剂。根据使用的光源,光引发剂可以为本领域使用的任一种而没有特别限制,但优选地,其可以为Irgacure 819(基于双丙烯酰基磷的)、Darocur TP0(基于单丙烯酰基磷的)、Irgacure 369(基于 $\alpha$ -氨基酮的)、Irgacure 184(基于 $\alpha$ -羟基酮的)、Irgacure 907(基于 $\alpha$ -氨基酮的)、Irgacure 2022(基于双丙烯酰基磷/ $\alpha$ -羟基酮的)、Irgacure 2100(基于氧化磷的)或者与它们具有类似结构的市售光引发剂,但不限于此。

[0024] 在本发明的一个实施方案中,

[0025] 阻聚剂可以为选自以下的至少一者:基于亚硝胺的阻聚剂和基于氢醌的阻聚剂;

[0026] 优选地,其可以为选自以下的至少一者:单甲基醚氢醌(MEHQ)、N-亚硝基苯基羟胺、2,5-双(1,1,3,3-四甲基丁基)氢醌、2,5-双(1,1-二甲基丁基)氢醌、硝基苯、丁基化羟基甲苯和二苯基苦基肼(DPPH)。

[0027] 更优选地,其可以为单甲基醚氢醌(MEHQ),但不限于此。

[0028] 在本发明的另一个实施方案中,

[0029] 光敏剂可以为选自以下的至少一者:苯甲酮和异丙基噻吨酮(Darocur ITX),优选地,其可以为异丙基噻吨酮(Darocur ITX),但不限于此。

[0030] 在本发明的一个实施方案中,

[0031] 更优选地,结构体可以通过使结构体墨组合物固化的步骤来制造,所述结构体墨组合物包含二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、基于双丙烯酰基磷的固化剂(Irgacure 819)、异丙基噻吨酮(ITX)和单甲基醚氢醌(MEHQ),但不限于此。

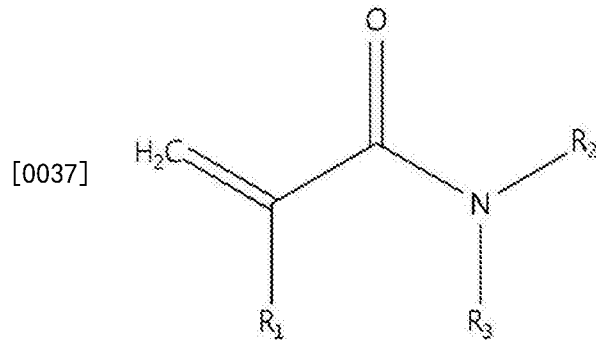
[0032] 在本发明的另一个实施方案中,

[0033] 支撑体可以通过使包含含胺单体和固化剂的用于三维打印支撑体的墨组合物固化的步骤来制造。

[0034] 含胺单体可以为本领域使用的任一种而没有特别限制,但优选地,其可以为以下化学式1至化学式6中的至少一种化合物。

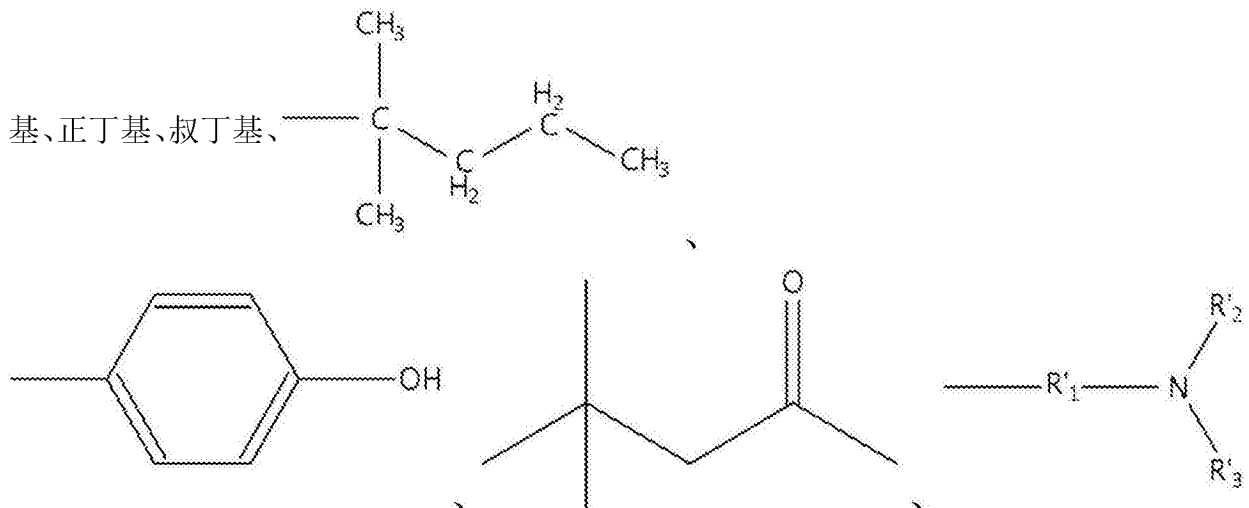
[0035] 首先,作为本发明的含胺单体,可以使用以下化学式1的化合物:

[0036] [化学式1]



[0038] 在化学式1中,R<sub>1</sub>可以为氢或甲基,以及R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>可以各自独立地为氢、C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烷基、乙烯基、烷氧基、环己基、苯基、苄基、烷基胺基、烷基酯基或烷基醚基。

[0039] 此外,优选地,在化学式1中,R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>可以各自独立地为氢、甲基、乙基、丙基、异丙



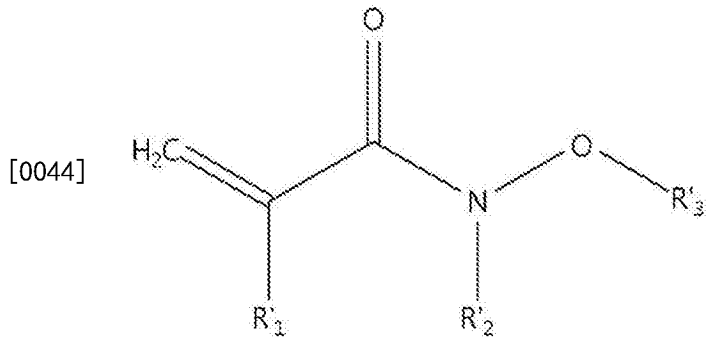
或-R''<sub>1</sub>-O-R''<sub>2</sub>。

[0040] R'<sub>1</sub>可以为CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>或C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,R'<sub>2</sub>和R'<sub>3</sub>可以各自独立地为氢、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>或-CH=CH<sub>2</sub>;以及

[0041] R''<sub>1</sub>可以为CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、CH(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>或C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,R''<sub>2</sub>可以为氢、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>或-CH=CH<sub>2</sub>。

[0042] 此外,优选地,化学式1的化合物可以为以下化学式1a的化合物:

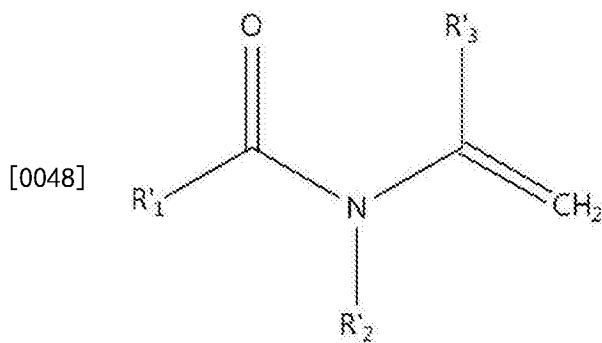
[0043] [化学式1a]



[0045] 在化学式1a中, R<sub>1</sub>可以为氢或甲基, 以及R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>可以各自独立地为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基或-CH=CH<sub>2</sub>。

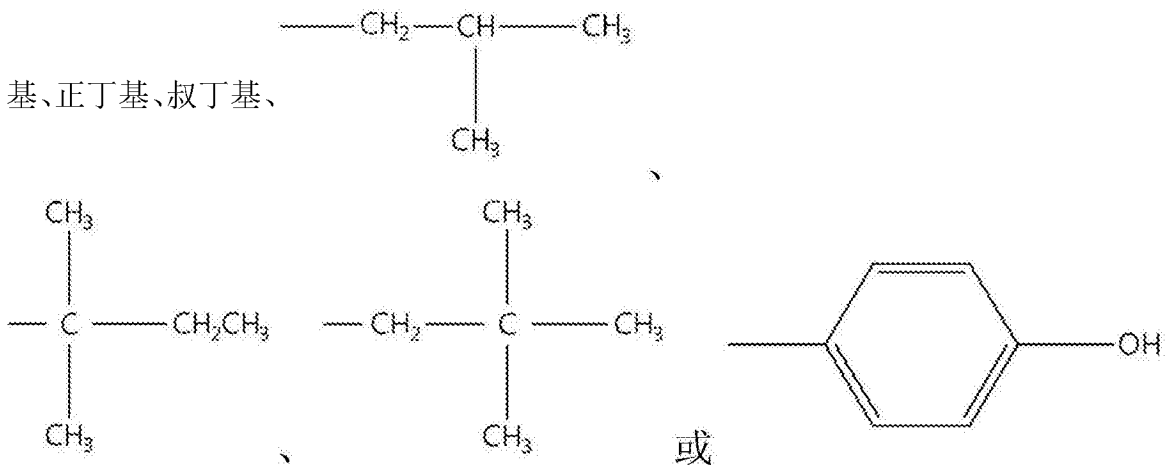
[0046] 此外, 作为本发明的含胺单体, 可以使用化学式2的化合物:

[0047] [化学式2]



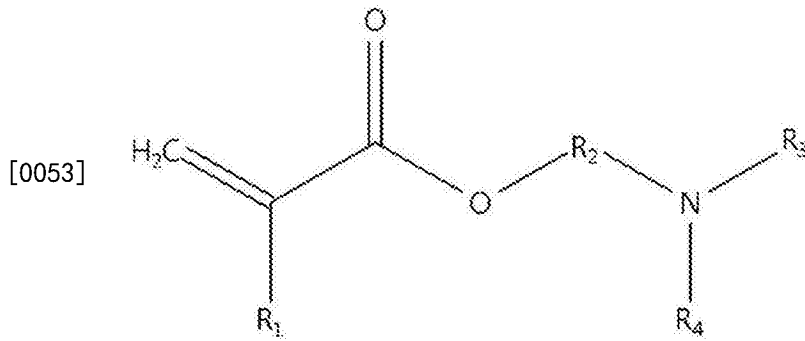
[0049] 在化学式2中, R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>可以各自独立地为氢、C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烷基、乙烯基、烷氧基、环己基、苯基、苄基、烷基胺基、烷基酯基或烷基醚基, 以及R<sub>3</sub>可以为氢或甲基。

[0050] 此外, 优选地, 在化学式2中, R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>可以各自独立地为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、



[0051] 此外, 作为本发明的含胺单体, 可以使用化学式3的化合物:

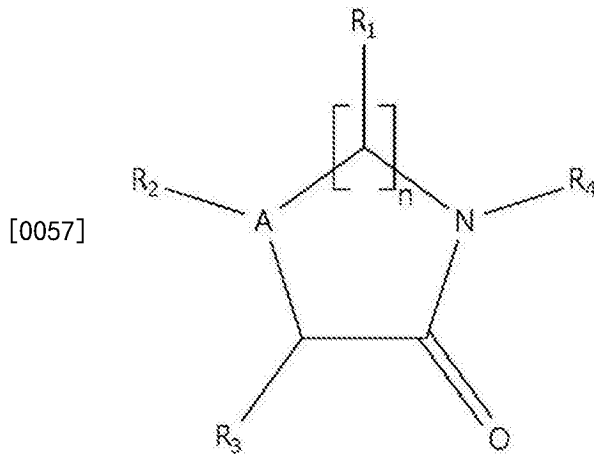
[0052] [化学式3]



[0054] 在化学式3中, R<sub>1</sub>可以为氢或甲基, R<sub>2</sub>可以为CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、CH(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>或C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 以及R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>可以各自独立地为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、-CH=CH<sub>2</sub>或-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>。

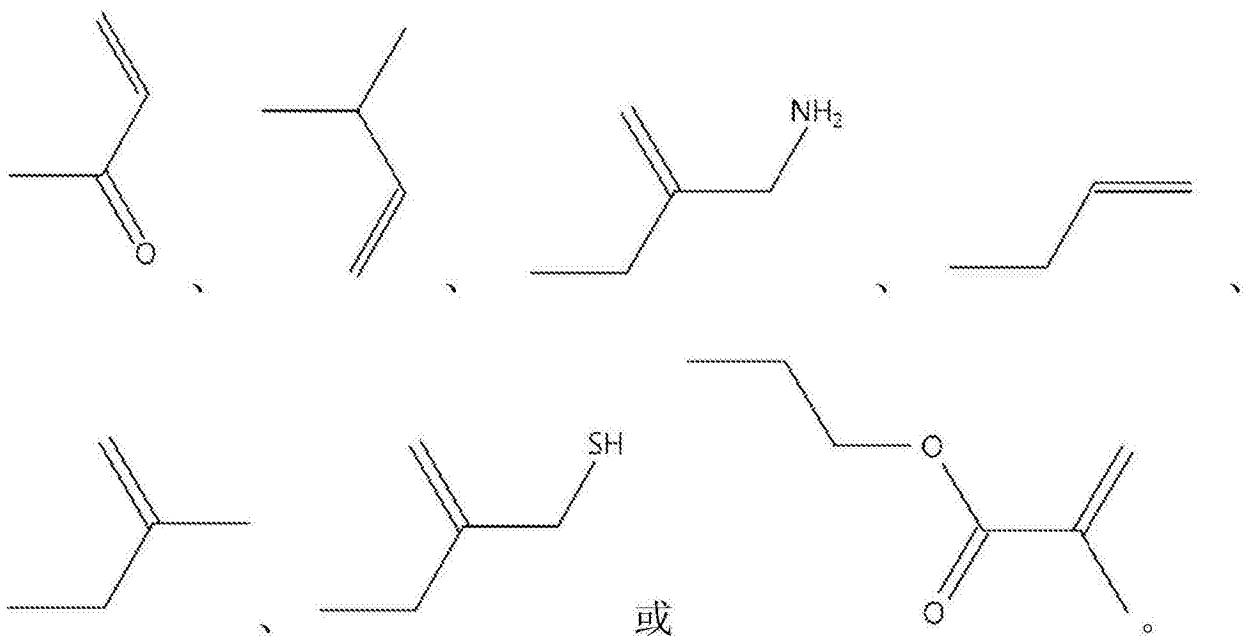
[0055] 此外, 作为本发明的含胺单体, 可以使用化学式4的化合物:

[0056] [化学式4]

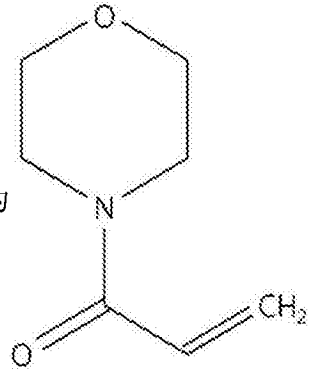


[0058] 在化学式4中, n可以为1至4的整数, A为C、O、N或S, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>可以各自独立地为氢或C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烷基, 以及R<sub>4</sub>可以为-CH=CH<sub>2</sub>、

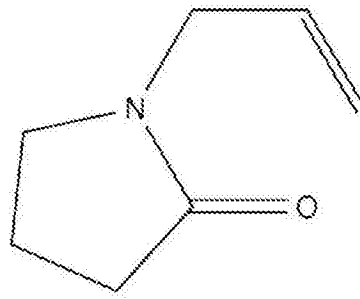
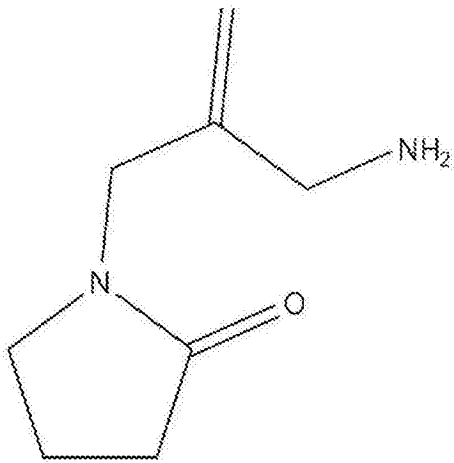
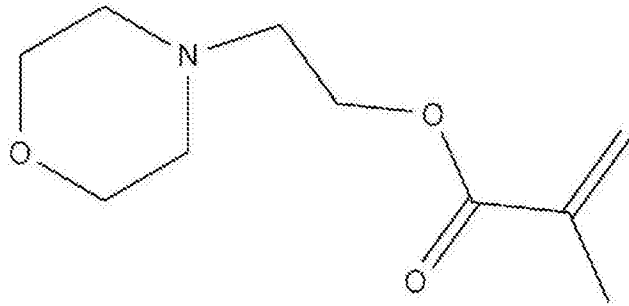
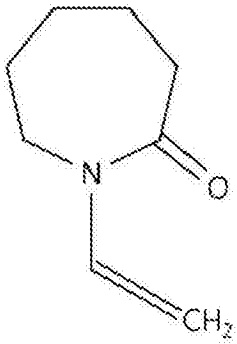
[0059]



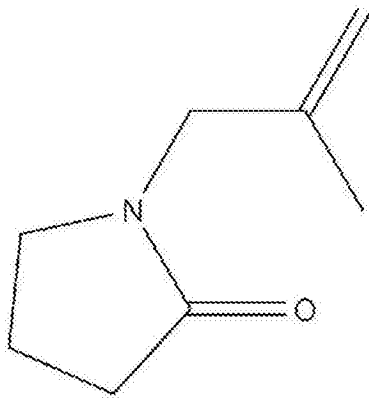
[0060] 此外, 优选地, 化学式4的化合物可以为



[0061]



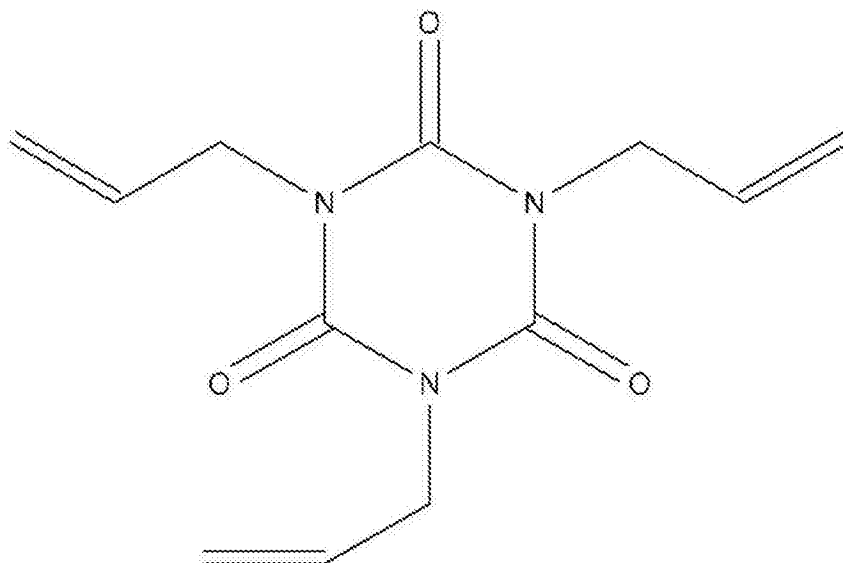
或



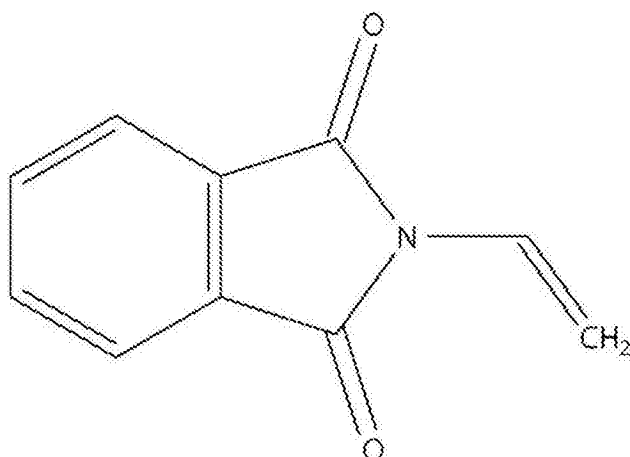


[0062] 此外,作为本发明的含胺单体,其可以为以下化学式5、化学式6或化学式7的化合物:

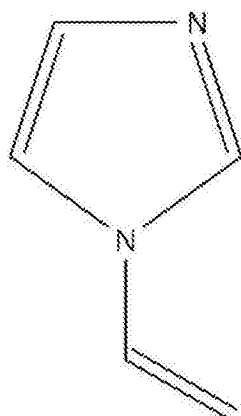
[0063] [化学式5]



[0065] [化学式6]



[0067] [化学式7]



[0069] 基于本发明的墨组合物的总重量,含胺单体可以以10重量%至99.9重量%的量包含在内。如果含胺单体的量小于10重量%,则可能存在当除去支撑体时水溶性不足的问题,而如果量大于99.9重量%,则可能存在固化特性变差的问题。

[0070] 用于三维打印支撑体的墨组合物可以包含固化剂,因此,所述组合物可以用于通过多种固化方法进行的固化过程。

[0071] 在本发明的一个实施方案中,

[0072] 固化剂可以根据固化方法而变化,并且其可以为本领域使用的任一种而没有特别限制。作为固化剂的具体实例,可以使用光引发剂。根据使用的光源,光引发剂可以为本领域使用的任一种而没有特别限制,但优选地,其可以为Irgacure 819(基于双丙烯酸酯基磷的)、Darocur TPO(基于单丙烯酸酯基磷的)、Irgacure 369(基于 $\alpha$ -氨基酮的)、Irgacure 184(基于 $\alpha$ -羟基酮的)、Irgacure 907(基于 $\alpha$ -氨基酮的)、Irgacure 2022(基于双丙烯酸酯基磷/ $\alpha$ -羟基酮的)、Irgacure 2100(基于氧化磷的)、Darocur ITX(异丙基噻吨酮)或者与它们具有类似结构的市售光引发剂,但不限于此。

[0073] 在本发明的一个实施方案中,

[0074] 基于本发明的墨组合物的总重量,固化剂可以以0.01重量%至20重量%的量包含在内,优选地,其可以以1重量%至10重量%的量包含在内。如果固化剂的量小于0.01重量%,则可能存在不发生固化的问题,而如果量大于20重量%,则可能存在由于固化灵敏度增加得太多而堵塞头部的的问题。

[0075] 在本发明的另一个实施方案中,

[0076] 用于三维打印支撑体的墨组合物还可以包含含有乙烯基和丙烯酸酯基中至少一者的单体,因此,所述组合物可以具有这样的特性:其可以控制灵敏度和特性,例如固化产物的强度(软或硬的程度)。

[0077] 在本发明的一个实施方案中,

[0078] 含有乙烯基和丙烯酸酯基中至少一者的单体可以为本领域使用的任一种而没有特别限制,但优选地,其可以为选自以下的至少一者:乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟甲酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、乙基-2-羟基丙烯酸酯、2-(丙烯酸氧基)乙基氢琥珀酸酯和甲基丙烯酸。

[0079] 在本发明的另一个实施方案中,

[0080] 基于本发明的墨组合物的总重量,含有乙烯基和丙烯酸酯基中至少一者的单体可以以0.1重量%至80重量%的量包含在内。如果含有乙烯基和丙烯酸酯基中至少一者的单体的量小于0.1重量%,则可能存在根据单体添加难以获得足够效果的问题,而如果量大于80重量%,则可能存在固化产物不溶于水的问题。

[0081] 在本发明的一个实施方案中,

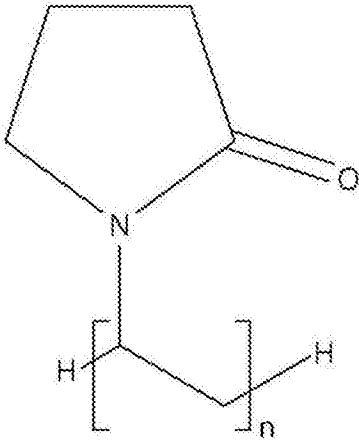
[0082] 用于三维打印支撑体的墨组合物还可以包含水溶性聚合物,因此,所述组合物可以具有这样的特性:其控制墨的粘度并使固化产物更容易溶于水。

[0083] 在本发明的另一个实施方案中,

[0084] 水溶性聚合物可以为本领域使用的任一种而没有特别限制,但优选地,其可以为选自以下化学式8a至化学式8e的化合物中的至少一者:

[0085] [化学式8a]

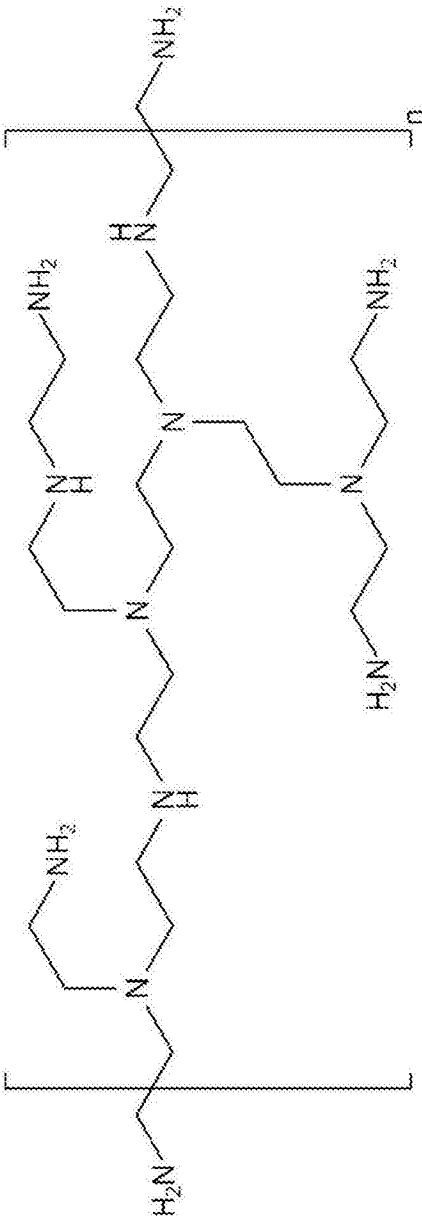
[0086]



[0087]

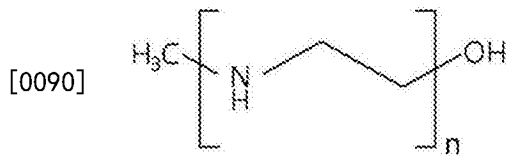
[化学式8b]

[0088]

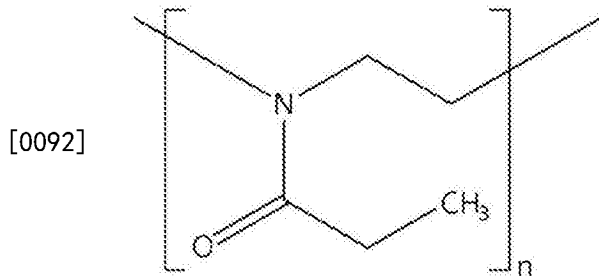


[0089]

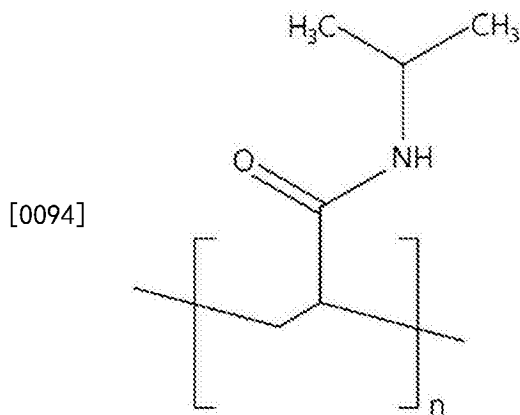
[化学式8c]



[0091] [化学式8d]



[0093] [化学式8e]



[0095] (在化学式8a至化学式8e中,n可以为50至25,000。)

[0096] 在本发明的一个实施方案中,

[0097] 基于本发明的墨组合物的总重量,水溶性聚合物可以以0.1重量%至30重量%的量包含在内。如果水溶性聚合物的量小于0.1重量%,则根据聚合物添加而增加溶解度的效果可能较差,如果量大于30重量%,则可能存在由于墨的粘度变高而不能喷射的问题。

[0098] 在本发明的另一个实施方案中,

[0099] 用于三维打印支撑体的墨组合物还可以包含乙烯基醚化合物,因此,当使所述组合物固化时,可以防止收缩。

[0100] 在本发明的一个实施方案中,

[0101] 乙烯基醚化合物可以优选为4-羟基丁基乙烯基醚(HBVE)、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、1,4-丁二醇二乙烯基醚等,但不限于此。

[0102] 在本发明的另一个实施方案中,

[0103] 基于本发明的墨组合物的总重量,乙烯基醚化合物可以以0.1重量%至50重量%的量包含在内。如果乙烯基醚化合物的量小于0.1重量%,则可能存在对固化时收缩的改善较弱的问题,而如果量大于50重量%,则可能存在固化时膜的硬度和强度变弱并且固化灵敏度降低的问题。

[0104] 在本发明的又一个实施方案中，

[0105] 除上述组分之外，用于三维打印支撑体的墨组合物除了以上组成之外还可以包含添加剂。添加剂可以为表面活性剂、增塑剂、阻聚剂、消泡剂、稀释剂、热稳定剂、粘度控制剂等。

[0106] 就经济性而言，添加剂可以以能够引起上述作用的最小量包含在内，并且优选地，基于总的墨组合物，其可以以0.1重量%至5重量%的量包含在内。

[0107] 在本发明的一个实施方案中，

[0108] 优选地，支撑体可以通过使包含基于(甲基)丙烯酰胺的单体、基于乙烯基的单体、水溶性聚合物和固化剂的支撑墨组合物固化来制造；

[0109] 更优选地，其可以通过使包含二甲基丙烯酰胺、1-乙烯基-2-吡咯烷酮(VP)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或基于双丙烯酰基磷的固化剂(Irgacure 819)的支撑墨组合物固化来制造，但不限于此。

[0110] 然后，进行通过将支撑体溶解在水中或者水和极性有机溶剂的混合溶液中来除去支撑体的步骤b)。

[0111] 步骤b)是通过将在步骤a)中形成的包括结构体和支撑体的三维物体溶解在水中或者水和极性有机溶剂的混合溶液中来除去支撑体。

[0112] 在本发明的一个实施方案中，

[0113] 在进行步骤b)时，水或者水和极性有机溶剂的混合溶液的温度可以优选为20°C至90°C，更优选为40°C至60°C，但不限于此。

[0114] 步骤b)可以在室温下进行，但优选地将溶液的温度升高至上述范围内以实现更快除去。

[0115] 在本发明的另一个实施方案中，

[0116] 在进行步骤b)时，还可以进行搅拌或超声处理水或者水和极性有机溶剂的混合溶液的步骤以增加支撑体的除去速率。

[0117] 在本发明的一个实施方案中，

[0118] 极性有机溶剂可以为选自以下的至少一者：醇、二醇、二醇醚、酮、氯系、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砜(DMSO)和乙腈，

[0119] 并且其可以优选为选自以下的至少一者：甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇、乙二醇单丁醚、丙酮、甲基乙基酮(MEK)、氯仿、氯苯、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砜(DMSO)和乙腈，但不限于此。

[0120] 更优选地，其可以为选自以下的至少一者：甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇和乙二醇单丁醚，但不限于此。

[0121] 在步骤b)中，可以仅用极性有机溶剂除去支撑体，但可能存在极性有机溶剂也溶解结构体的一部分或使结构体的一部分溶胀的问题。因此，如上所述，优选使用水或者水和极性有机溶剂的混合溶液。

[0122] 在水和极性有机溶剂的混合溶液的情况下，其可以优选为水和基于醇的溶剂的混合溶液。

[0123] 然后，可以进一步进行干燥已除去支撑体的三维物体的步骤c)，但不限于此。

[0124] 在本发明的一个实施方案中，

[0125] 步骤c)中的干燥可以通过自然干燥或干燥装置来进行,

[0126] 优选通过自然干燥来进行。

[0127] 干燥装置可以为选自以下的至少一者:加热器、烘箱和加热枪,但不限于此。

[0128] 发明实施方式

[0129] 可以通过以下实施例获得本发明的更好理解,这些实施例是为了举例说明而提出,但不应被解释为限制本发明。本发明的范围在所附权利要求书中描述,并且包括在与权利要求等同的范围和含义内的所有修改。除非另有说明,否则以下实施例和比较例中表示量的“%”和“份”基于质量。

[0130] 实施例

[0131] 实施例1

[0132] a) 通过层合多个层来形成包括结构体和支撑体的三维物体的步骤

[0133] 将8g二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)、68.5g三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、3.5g Irgacure 819、1g异丙基噻吨酮(ITX)和0.5g单甲基醚氢醌(MEHQ)混合以制备结构体墨组合物。

[0134] 此外,将49.2g二甲基丙烯酰胺、32.8g 1-乙烯基-2-吡咯烷酮(VP)、14g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和4g Irgacure 819混合以制备支撑墨组合物。

[0135] 通过喷墨法(由Spectra制造,Apollo II,头部:Dimatix 30pL 128喷嘴头)使结构体墨组合物和支撑墨组合物经历三维打印以形成三维物体,并通过使用395nm LED (2000mJ/cm<sup>2</sup>)进行固化。

[0136] b) 除去支撑体的步骤

[0137] 将在步骤a)中形成的三维物体溶解在50℃的水中以除去支撑体。

[0138] c) 干燥已除去支撑体的三维物体的步骤

[0139] 通过吹入干空气将已除去支撑体的三维物体在室温下干燥10分钟。

[0140] 实施例2

[0141] 重复实施例1的过程,不同之处在于在步骤b)中使用水和乙醇(50:50)的混合溶液代替水。

[0142] 比较例1

[0143] 重复实施例1的过程,不同之处在于在步骤b)中使用乙醇代替水。

[0144] 比较例2

[0145] 重复实施例1的过程,不同之处在于在步骤b)中使用氯苯代替水。

[0146] 比较例3

[0147] 重复实施例1的过程,不同之处在于在步骤b)中使用乙腈代替水。

[0148] 比较例4

[0149] 重复实施例1的过程,不同之处在于在步骤b)中使用丙酮代替水。

[0150] 比较例5

[0151] 重复实施例1的过程,不同之处在于在步骤b)中使用醚代替水。

[0152] 比较例6

[0153] 重复实施例1的过程,不同之处在于在步骤b)中使用甲苯代替水。

[0154] 检查实施例1和实施例2以及比较例1至比较例6中的支撑体是否被除去以及结构

体是否损坏,结果示于下表1中。

[0155] 表1

[0156]

	除去溶剂	支撑体是否被除去 (O, X)	结构体是否损坏 (O, X)	备注
实施例 1	水	O	X	
实施例 2	水+乙醇(50:50)	O	X	
比较例 1	乙醇	O	Δ	
比较例 2	氯苯	O	O	
比较例 3	乙腈	O	O	
比较例 4	丙酮	O	Δ	
比较例 5	醚	X	X	非极性溶剂
比较例 6	甲苯	X	O	非极性溶剂

[0157] \*支撑体是否被除去:

[0158] 当将包括支撑体的三维物体浸入相应的溶剂中时,如果支撑体溶解在溶剂中则标记为O,如果其不溶解则标记为X。

[0159] \*\*结构体是否损坏:如果结构体的一部分溶解则标记为O,如果结构体损坏(例如弯曲或变色)则标记为Δ,如果结构体完全没有损坏标记为X。

[0160] 在如实施例1和实施例2仅使用水和使用水和有机溶剂的混合溶液作为除去溶剂的情况下,支撑体被除去而结构体不损坏。然而,在如比较例1至比较例4仅使用极性有机溶剂除去支撑体的情况下,结构体部分溶解或损坏。在如比较例5和比较例6使用非极性有机溶剂的情况下,支撑体不溶解。