



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I712486 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：109102261

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 21 日

(51)Int. Cl. : **B29C64/165 (2017.01)****B33Y70/00 (2020.01)****B29K33/00 (2006.01)****B29K309/02 (2006.01)**

(30)優先權：2019/01/30 美國

62798481

(71)申請人：高雄醫學大學(中華民國) KAOHSIUNG MEDICAL UNIVERSITY (TW)

高雄市三民區十全一路 100 號

(72)發明人：王志光 WANG, CHIH KUANG (TW)；李之昀 LEE, CHIH YUN (TW)；李宜蓁 LEE, I CHEN (TW)；劉哲維 LIU, CHE WEI (TW)；林哲緯 LIN, CHE WEI (TW)

(74)代理人：林文杰

(56)參考文獻：

TW 201620700A

TW 201726344A

TW 201741118A

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：11 共 42 頁

(54)名稱

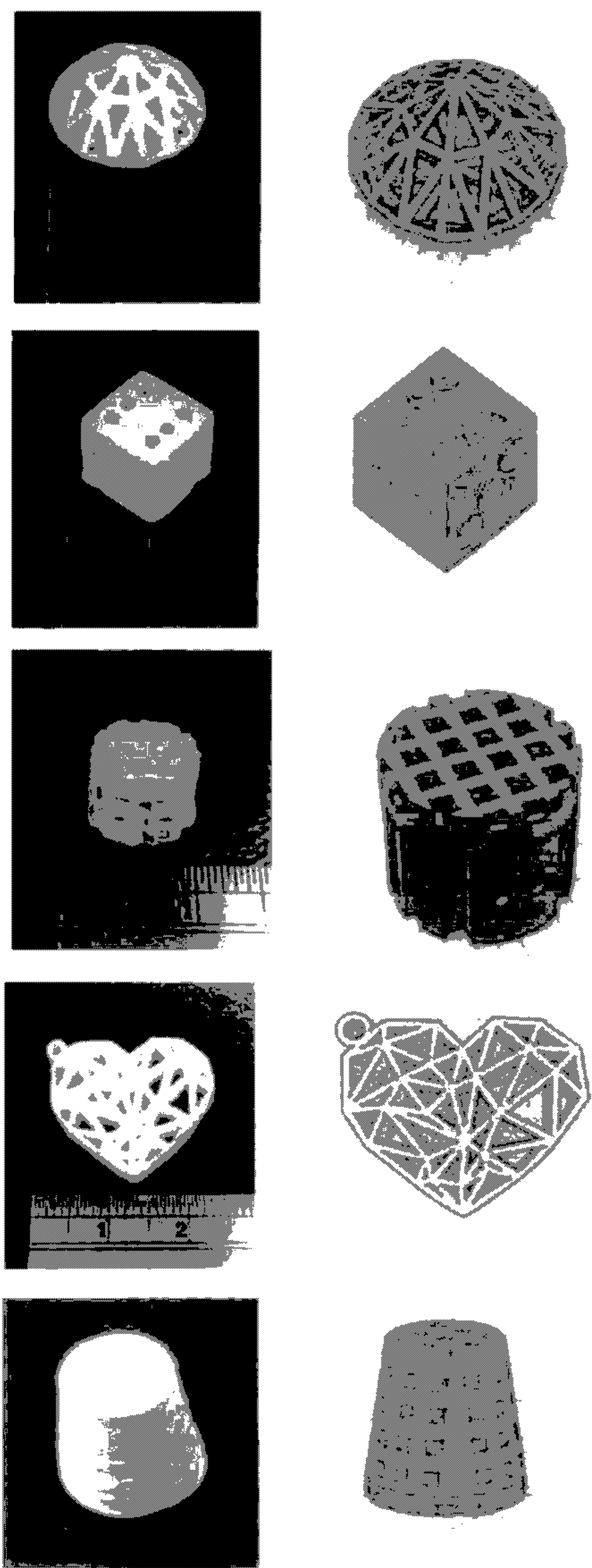
用於光固化 3D 列印的漿料、其製備方法及其使用方法

(57)摘要

本發明提供一種製備用於光固化 3D 列印的漿料的方法，其步驟包含：將一溫感水凝膠的單體分子、一光固化起始劑、一交聯劑、一溶劑和一陶瓷材料進行混合以得該漿料。本發明進一步使用該漿料作為原料，透過一光固化 3D 列印機進行 3D 列印程序以得一 3D 列印物品的生胚；並將該 3D 列印物品的生胚用油進行包覆再進行加熱燒結，以得到一 3D 列印物品。

The present invention provides a method for preparing a slurry for light-curable 3D printing, the steps of the method comprising: a monomer molecule of a thermosensitive hydrogel, a light-curable initiator, a cross-linking agent, a solvent, and a ceramic material are mixed for obtaining the slurry. The present invention further uses the slurry as a raw material to performs a 3D printing process by a light-curable 3D printer for obtaining a green compact of a 3D printed object; and the green compact of the 3D printed object is covered with oil and then heated and sintered to obtain a 3D printed object.

指定代表圖：



【圖 1】

I712486

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

用於光固化3D列印的漿料、其製備方法及其使用方法/SLURRY FOR LIGHT-CURABLE 3D PRINTING, PREPARATION METHOD THEREOF, AND METHOD OF USE THEREOF

【中文】

本發明提供一種製備用於光固化3D列印的漿料的方法，其步驟包含：將一溫感水凝膠的單體分子、一光固化起始劑、一交聯劑、一溶劑和一陶瓷材料進行混合以得該漿料。本發明進一步使用該漿料作為原料，透過一光固化3D列印機進行3D列印程序以得一3D列印物品的生胚；並將該3D列印物品的生胚用油進行包覆再進行加熱燒結，以得到一3D列印物品。

【英文】

The present invention provides a method for preparing a slurry for light-curable 3D printing, the steps of the method comprising : a monomer molecule of a thermosensitive hydrogel, a light-curable initiator, a cross-linking agent, a solvent, and a ceramic material are mixed for obtaining the slurry. The present invention further uses the slurry as a raw material to performs a 3D printing process by a light-curable 3D printer for obtaining a green compact of a 3D printed object; and the green compact of the 3D printed object is covered with oil and then heated and sintered to obtain a 3D printed object.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖（ 1 ）。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於光固化 3D 列印的漿料、其製備方法及其使用方法/SLURRY FOR LIGHT-CURABLE 3D PRINTING, PREPARATION METHOD THEREOF, AND METHOD OF USE THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明是關於一種光固化 3D 列印用的漿料的製法，其特徵在於，該漿料是將溫感水凝膠的單體分子、光固化起始劑、交聯劑、溶劑和陶瓷材料進行混合而得。

【先前技術】

【0002】 早在 1980 年代，已經存在所謂的「積層製造」或「快速成型」，其應用在工業大量製造前的開模、設計和校準。近年來，這些技術的專利陸續到期，再加上工業發展的進步，將此技術漸漸普遍應用於日常生活中。此技術的發展使獨特的再設計或客製化要求成為可能，且沒有成本限制，轉而可以透過此技術輕鬆呈現，進而明顯克服時間和成本限制，使「客製化」一詞連帶成為熱門的發展趨勢。

【0003】 二維結構轉化為三維立體呈現是熱門趨勢之一。原料是 3D 列印的核心技術之一。目前，塑料、金屬和陶瓷是三大主流。但是，在未來的幾年中，使用多種材料進行列印是必然的。與早期使用塑料相比，金屬則相對在 3D 列印開發的較晚階段才使用。早期在以塑料為主要原料的時代，3D 列印不被認為是一種機器製造技術。但自從金屬列印技術發展起來

後，這種觀點就逐漸發生改變。目前，金屬 3D 列印主要有兩種方法：一種方法是先將金屬粉末鋪平（或塗上熱敏塑料黏合劑），然後直接使用雷射進行選擇性燒結或黏合，在後一種情況下，將金屬粉末黏合成型後在熱爐中燒結；另一種方法則是透過列印噴嘴擠出熔化的金屬，然後根據設計檔案移動噴嘴，使噴塗的金屬精確成型。過去，消費級的 3D 列印機只能使用塑料；但是，隨著列印機以及原料技術的進步，目前已有一些消費級列印機能夠使用特殊材質的原料，例如將金屬粉末與塑料混合。至於純金屬的 3D 列印機，由於目前價格昂貴，故無法歸類為消費級 3D 列印機。

【0004】 除了塑料和金屬外，陶瓷和玻璃也是 3D 列印原料之一，但有其應用的限制。關於陶瓷印刷，目前有兩種常見方法：一種方法是在陶瓷粉末中，添加有凝結劑或光硬化性樹脂，透過列印頭噴出；另一種方法是在進一步於爐中燒結前，使用印刷頭擠出泥條以形成預製坯體。在這兩種方法中，陶瓷印刷都需要兩個或兩個以上階段的製程，即印刷、釉質塗覆和窯爐燒結；這通常伴隨著以下問題，例如容易變形，預製坯體乾燥所需的時間較長以及膨脹係數難以控制。

【0005】 目前，陶瓷列印的最主要的應用之一是在醫學領域。它用於製造假牙或骨頭等人體部位。陶瓷列印此處的應用是先以電腦斷層掃描，對牙齒模型或骨骼形狀進行掃描，然後再列印出 3D 陶瓷植入物，以降低製作成本、加速癒合時間，進而達到客製化產品的生產或減少手術時間等目的。儘管市場上有一些多孔性磷酸鹽生物陶瓷植入物，但其機械性能通常較差，並且難以開發出精確且複雜形狀的骨材料，導致開發成本過高，且

無法進一步製作出符合並良好連續孔道的骨材。

【0006】 發明人之前已經利用新型的負溫感水凝膠均壓收縮技術來開發多孔雙相磷酸鹽（HAp/TCP）生物陶瓷製程，製備出不僅具有微孔而且具有更好的機械應力的生物陶瓷，並透過成分和燒結條件的控制，可以獲得不同比例的雙相磷酸鹽（HAp/TCP）的生物陶瓷。目前，3D 生物列印擠壓成型技術還正在商業開發，且可以定製或標準化常規的雙相多孔骨材料。

【0007】 專 利 PCT/CN2016/108373 、 PCT/CN2017/096309 、 PCT/CN2018/082485 等先前技術是以積層列印製作出可吸收生物陶瓷支架材料並應用在顱骨與牙骨重建的新穎工法，具有生物相容性、客製化結構，同時具有良好機械性。但是先前技術的特點是在針筒擠出陶瓷漿料進行 3D 列印成型，並以耐高溫的油進行控溫成型的生胚樣本，其雙連續相中的孔洞相僅在 XY 平面具有較佳的網格狀的孔洞結構，在 Z 軸的垂直面是不易製作出網格狀的側邊孔洞結構。針筒擠出陶瓷漿料並升溫控制 3D 列印成型方法一般仍需要經過兩階段的製程，即成形與燒結的步驟。

【0008】 目前，這種擠出方式的積層 3D 製造方法仍然無法製造小巧（例如小於 $0.8 \times 0.8 \times 0.8 \text{ cm}^3$ 的樣本）與精緻鏤空的形體，故應用在骨科小型骨塊缺損、牙冠與牙根等產品的製作相當不方便。

【發明內容】

【0009】 本發明的特色是以用於藉由數位光處理（Digital light

processing ; DLP) 以積層製造出 3D 陶瓷元件之創新負溫感漿料成分配方為主，即將微、奈米陶瓷粉體混合於具負溫感的單體成分（如 N-異丙基丙烯醯胺（N-isopropylacrylamide ; NiPAAm ）、相關交聯劑、助交聯劑、光固化起始劑與溶劑等成分形成一漿料，可用於現行商用光固化 3D 列印機中，以進行 3D 陶瓷元件之製作。

【0010】 一般 3D 陶瓷元件的做法為：陶瓷漿料經光固化 3D 列印成形為 3D 陶瓷生胚後，再經高溫燒結緻密化以獲得一陶瓷粗品，可再進一步用機械表面加工等工序來獲得最終的 3D 陶瓷元件。

【0011】 在現行的光固化 3D 列印技術中，主要分為立體光刻（Stereolithography ; SLA）及數位光處理（DLP）兩種技術。SLA 為雷射光繪製圖層；而 DLP 為投影繪製圖層。一般用於 SLA 及 DLP 的懸浮液（或漿料）必須滿足以下需求：（1）懸浮液需具有一定的流動性來補足層層列印所造成的空洞，因此懸浮液黏度需要控制適當參數（例如一般上拉式 DLP 的光固化樹脂的黏度小於 2 至 8 mPa · s ）；（2）光積層列印時必須在操作條件下具有足夠的固化深度，才可將物件層層推疊成形；以及（3）為了讓陶瓷有良好燒結緻密度，懸浮液所含的陶瓷粉末量越多越好。但是，當陶瓷粉末加入有機光固化樹脂中時，粒子會使光散射，進而影響光固深度。另外，加入陶瓷粉末也會大大的增加懸浮液的黏性。故固化深度和黏度等因素都會使得 3D 列印出的陶瓷生胚的成型性差。

【0012】 在列印機參數設定方面，光固化樹脂單體的折射率和陶瓷顆粒間的巨大差異導致紫外線（UV）光束的穿透度小，例如在相同條件和固

體含量下，含氧化鋯懸浮液的固化深度比含二氧化矽懸浮液少四倍。另外，懸浮液的黏度及 DLP 光固過程中的光固深度（cure depth；Cd）也會影響列印結果。當黏度太高，會因為新固化層和料槽間的強烈分離而產生斷裂或缺損，而黏度太低也不利列印成完整的部分；如果 Cd 太大，會使精確度變差，如果 Cd 太小，其機械性質會變差。另外，固化過程對曝光面積及時間相當敏感，沒有調整好的話，陶瓷泥漿的光散射會讓最終的幾何形狀加寬導致生胚過度生長。因此在初始的製造過程以低能量劑量作為固化策略，且可以減少生胚的裂縫生成。所以相較於二氧化矽（silica）和氧化鋁（alumina），氧化鋯 3D 列印更為複雜且困難。此外，上拉式 DLP 成型機台與下沉式 DLP 成型機台的參數也很不同。

【0013】 因此，本發明是將負溫感水凝膠單體分子（NiPAAm）與光固化起始劑、交聯劑及溶劑攪拌至溶解後，再與陶瓷粉末攪拌 5 至 40 分鐘，得到用於 3D 列印的漿料，並直接倒入料槽供光固化 3D 列印機使用。光固化 3D 列印機是採用 UV 數位投影燈泡，列印漿料經照光後固化，以面成型方式列印，由平面與平面層疊式堆疊以列印出一成品；而成品的精細度部分會取決於平面光源的像素大小。列印過程為數位光投影在放置於料槽內的負溫感水凝膠單體分子與陶瓷粉末等所混合而成的漿料，可調整每層照光時間及列印載台的移動速度，逐層光固堆疊成型以得到一成品。

【0014】 本文中的用語「一」或「一種」係用以敘述本發明之元件及成分。此術語僅為了敘述方便及給予本發明之基本觀念。此敘述應被理解為包括一種或至少一種，且除非明顯地另有所指，表示單數時亦包括複數。

於申請專利範圍中和”包含”一詞一起使用時，該用語「一」可意謂一個或超過一個。

【0015】 本文中的用語「或」其意同「及/或」。

【0016】 本發明提供一種製備用於光固化 3D 列印的漿料的方法，其步驟包含：將一溫感水凝膠的單體分子、一光固化起始劑、一交聯劑、一溶劑和一陶瓷材料進行混合以得該漿料。

【0017】 於一具體實施例中，該溫感水凝膠的單體分子、該光固化起始劑、該交聯劑和該溶劑先進行攪拌混合得一混合液，該混合液再與該陶瓷材料進行混合以得該漿料。因此，該溫感水凝膠的單體分子、該光固化起始劑、該交聯劑會先溶於該溶劑中，形成該混合液，此時該混合液並不會有水凝膠的形成，即是一個溶液的狀態；接著再加入該陶瓷材料於該混合液中並均勻攪拌，以讓該陶瓷材料在該混合液的分散性和均勻性高，最後得一黏性和固化性適中的漿料。

【0018】 於另一具體實施例中，本發明的漿料的製備方法的步驟中進一步包含加入一分散劑。因此，本發明的用於光固化 3D 列印技術的漿料的製備方法，其步驟可包含：將該溫感水凝膠的單體分子、該光固化起始劑、該交聯劑、該分散劑、該溶劑和該陶瓷材料進行攪拌混合以得該漿料。該分散劑的主要功能為促進懸浮液中的粒子分離，避免產生沉降或凝集（agglomeration）的情形，使預分散粒子能穩定分散於介質中。於一較佳具體實施例中，該分散劑包含聚乙二醇、聚(乙二醇)二丙烯酸酯（PEGDA）、2-羥乙基甲基丙烯酸酯（HEMA）、聚丙烯酸銨（ammonium polyacrylate；

APA)、檸檬酸二銨(diammonium citrate; DAC)、Dolapix CE 64、BYK w 系列(例如 BYK w996 和 BYK w969)、Triton X 系列(例如 Triton X-45 和 Triton X-114)或其組合。因此,該溫感水凝膠的單體分子、該光固化起始劑、該交聯劑和該分散劑會先溶於該溶劑中,得一混合液;再加入該陶瓷材料於該混合液中,以使該陶瓷材料於該混合液能均勻分散,以得較佳性質的漿料。

【0019】 另外,本發明的漿料可進一步加入一光吸收劑。該光吸收劑的主要功能在於可以在光固化 3D 列印過程中吸收並轉移光能量。於一具體實施例中,本發明的用於光固化 3D 列印的漿料的製備方法的步驟中進一步包含加入一光吸收劑。於一較佳具體實施例中,該光吸收劑包含 2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯並三唑((2-(2-hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazole) 或 Tinuvin P。因此,本發明用於光固化 3D 列印的漿料的製備方法可進一步加入該分散劑及/或該光吸收劑。

【0020】 於一具體實施例中,該陶瓷材料包含氫氧基磷灰石、磷酸三鈣、高密度氧化鋁、氧化鋯、生物活性玻璃、碳化物陶瓷材料(如碳化矽)、氮化物陶瓷材料(如氮化矽)、矽酸鋁、硼化物陶瓷材料、矽化物陶瓷材料或其組合。於另一具體實施例中,該陶瓷材料是以粉末型態呈現。於一較佳具體實施例中,該陶瓷材料是陶瓷粉末。於一更佳具體實施例中,該陶瓷粉末的尺寸為微米或奈米等級。因此,本發明中的漿料也可視為一陶瓷漿料。

【0021】 於一具體實施例中,該光固化 3D 列印包含立體光刻(SLA)

的 3D 列印或數位光處理 (DLP) 的 3D 列印。於一較佳具體實施例中，該光固化 3D 列印為該數位光處理 (DLP) 的 3D 列印。

【0022】 由於本發明的漿料的應用對象為光固化 3D 列印技術或光固化 3D 列印機，因此該漿料的固含量和黏度就相當重要。於一具體實施例中，該漿料的固含量範圍為 10% 至 60%。於一較佳具體實施例中，該漿料的固含量範圍為 20% 至 50%。於一更佳具體實施例中，該漿料的固含量範圍為 25% 至 40%。

【0023】 於另一具體實施例中，該漿料的黏度範圍為 0.01 至 45 Pa · S。於一較佳具體實施例中，該漿料的黏度範圍為 0.5 至 40 Pa · S。於一更佳具體實施例中，該漿料的黏度範圍為 1 至 30 Pa · S。

【0024】 本發明亦提供一漿料，其包含一溫感水凝膠的單體分子、一光固化起始劑、一交聯劑、一溶劑和一陶瓷材料，其中該漿料是透過將該溫感水凝膠的單體分子、該光固化起始劑、該交聯劑、該溶劑和該陶瓷材料進行混合而得。

【0025】 於一具體實施例中，該漿料進一步包含一分散劑。於一具體實施例中，該分散劑包含聚乙二醇、聚(乙二醇)二丙烯酸酯 (PEGDA)、2-羥乙基甲基丙烯酸酯 (HEMA)、聚丙烯酸銨 (APA)、檸檬酸二銨 (DAC)、Dolapix CE 64、BYK w 系列 (例如 BYK w996 和 BYK w969)、Triton X 系列 (例如 Triton X-45 和 Triton X-114) 或其組合。

【0026】 於另一具體實施例中，該漿料進一步包含一光吸收劑。於一

較佳具體實施例中，該光吸收劑包含 2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯並三唑
((2-(2-hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazole) 或 Tinuvin P。

【0027】 於一具體實施例中，該漿料的固含量範圍為 10%至 60%。
於一較佳具體實施例中，該漿料的固含量範圍為 20%至 50%。於一更佳具體實施例中，該漿料的固含量範圍為 25%至 40%。

【0028】 於另一具體實施例中，該漿料的黏度範圍為 0.01 至 45 Pa · S。於一較佳具體實施例中，該漿料的黏度範圍為 0.5 至 40 Pa · S。於一更佳具體實施例中，該漿料的黏度範圍為 1 至 30 Pa · S。

【0029】 本發明進一步提供一種製造光固化 3D 列印物品的方法，其步驟包含：(a) 製備一漿料，其中該漿料是透過將一溫感水凝膠的單體分子、一光固化起始劑、一交聯劑、一溶劑和一陶瓷材料進行混合而得；(b) 使用一光固化 3D 列印機，其以該漿料為原料進行一 3D 列印程序以得到一 3D 列印物品的生胚；(c) 將 (b) 步驟所列印出的該 3D 列印物品的生胚用油進行包覆；以及 (d) 對 (c) 步驟所得的用油包覆後的該 3D 列印物品的生胚進行加熱燒結，以得到該 3D 列印物品。

【0030】 於一具體實施例中，該 (a) 步驟中的該漿料的製法進一步細分為先將該溫感水凝膠的單體分子、該光固化起始劑、該交聯劑和該溶劑進行攪拌混合得一混合液後，該混合液再與該陶瓷材料進行混合以得該漿料。

【0031】 如本文所用的術語「溫感水凝膠 (thermosensitive hydrogel)」

是指本發明的聚合物或單體分子，具有流體-膠體溫度感應可逆性相變化；故該聚合物或該單體分子處於特定溫度範圍時，會形成果凍狀或凝膠狀之產物，即溫感水凝膠。於一具體實施例中，該溫感水凝膠為一負溫感水凝膠。於一較佳的具體實施例中，該溫感水凝膠的單體分子為一負溫感水凝膠的單體分子。一般來說，該負溫感水凝膠的溫度反應範圍為 30 至 50°C。

【0032】 於另一具體實施例中，該溫感水凝膠的單體分子包含 N-異丙基丙烯醯胺（NiPAAm）、N,N-二甲基丙烯醯胺（N,N-Dimethylacrylamide）、N-乙基甲基丙烯醯胺（N-ethylmethacrylamide）、甲基乙烯醚（methyl vinyl ether）、2-乙基己基乙烯醚（2-ethylhexyl vinyl ether）、N-乙基己內醯胺（N-vinylcaprolactam）、聚(有機磷氮烯)（poly (organo phosphazene)）、N-異丙基丙烯醯胺-共聚-甲基丙烯酸（N-isopropylacrylamide-methacrylic acid；NiPAAm-MAA）、1,6-己二醇二丙烯酸酯（1,6-hexanediol diacrylate；HDDA）、三甲醇基丙烷三丙烯酸酯（1,1,1-trimethylolpropane acrylate；TMPTA）、丙烯酸異冰片酯（isobornyl acrylate；IBOA）、2-羥乙基丙烯酸酯（2-hydroxyethyl acrylate；HEA）、2-羥乙基甲基丙烯酸酯（2-hydroxyethyl methacrylate；HEMA）、2-苯氧基乙基丙烯酸酯（2-phenoxyethyl acrylate；PHEA）、丙烯酸異十酯（isodecyl acrylate；IDA）、丙烯酸（Acrylic acid）、二氟二苯甲酮（difluorobenzophenone）、丙烯醯胺（Acrylamide）、四(乙二醇)二丙烯酸酯（Tetra(ethylene glycol) diacrylate）或其組合。

【0033】 於另一具體實施例中，該負溫感水凝膠的單體分子包含 N-

異丙基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-乙基甲基丙烯醯胺、甲基乙烯醚、2-乙基己基乙烯醚、N-乙基己內醯胺、聚(有機磷氮烯)、N-異丙基丙烯醯胺-共聚-甲基丙烯酸或其組合。

【0034】 如本文所用的術語「光固化起始劑」是指能接受或吸收外界能量後本身發生化學變化，分解為自由基或陽離子等，從而引發聚合反應的化合物。本發明中的光固化起始劑的吸收波長包含但不限於 350nm 至 420nm。於一具體實施例中，該光固化起始劑的種類包含游離基型光固化起始劑或陽離子型光固化起始劑。該游離基型光固化起始劑包含但不限於丙烯酸或不飽和聚酯；該陽離子型光固化起始劑包含但不限於環氧、氧雜環丁烷或乙烯醚。於另一具體實施例中，該光固化起始劑包含但不限於 Lucirin TPO、IRGACURE 819、I2959、Darocur 1173、Irgacure 651、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二鹽酸鹽 (2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] Dihydrochloride)、苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯)氧化膦 (Phenylbis(2,4,6-trimethyl-benzoyl)phosphine Oxide)、UV6992、Cyracure UVI-6990、IC-250 或 HCPK。此外，該光固化起始劑的添加量為該漿料的重量百分比 0.5 至 5%。

【0035】 本文中的交聯劑無特別限制，只要其能與該溫感水凝膠的單體分子上之官能基反應以引發交聯作用即可。於一具體實施例中，該交聯劑包含聚胺基甲酸乙酯 (Polyurethane; PU)、聚(乙二醇)二丙烯酸酯 (Poly(ethylene glycol) diacrylate; PEGDA)、聚胺基甲酸乙酯丙烯酸酯 (polyurethane acrylate)、聚胺基甲酸乙酯二丙烯酸酯 (PU-diacrylate)、三

丙烯酸酯 (tri-acrylate)、甲基丙烯酸酐 (Methacrylic anhydride ; MA)、N,N'-亞甲基雙(丙烯醯胺) (N,N'-Methylenebis (acrylamide)) 或其組合。

【0036】 如本文所用的術語「溶劑」是一種可以溶解固體，液體或氣體溶質的液體，繼而成為溶液。於一具體實施例中，該溶劑包含水溶劑或有機溶劑。如本文所用的術語「有機溶劑」是指一類由有機物為介質的溶劑。有機溶劑是能溶解一些不溶於水的物質，其包含多類物質，例如鏈烷烴、烯烴、醇、醛、胺、酯、醚、酮、芳香烴、氫化烴、萜烯烴、鹵代烴、雜環化物、含氮化合物及含硫化合物等等。於一具體實施例中，該有機溶劑包含醇類。於一較佳具體實施例中，該有機溶劑包含甲醇、乙醇、異丙醇、1,5-戊二醇或苯甲醇。於一更佳具體實施例中，該有機溶劑為乙醇。

【0037】 於一具體實施例中，該 (a) 步驟中的該漿料的製法進一步包含加入一分散劑。因此，該 (a) 步驟中的該漿料是透過將該溫感水凝膠的單體分子、該光固化起始劑、該交聯劑、該分散劑、該溶劑和該陶瓷材料進行混合而得。於另一具體實施例中，該分散劑包含聚乙二醇、聚(乙二醇)二丙烯酸酯 (PEGDA)、2-羥乙基甲基丙烯酸酯 (HEMA)、聚丙烯酸銨 (APA)、檸檬酸二銨 (DAC)、Dolapix CE 64、BYK w 系列 (例如 BYK w996 和 BYK w969)、Triton X 系列 (例如 Triton X-45 和 Triton X-114) 或其組合。

【0038】 於另一具體實施例中，該 (a) 步驟中的該漿料的製法進一步包含加入一光吸收劑。因此，該 (a) 步驟中的該漿料是透過將該溫感水凝膠的單體分子、該光固化起始劑、該交聯劑、該光吸收劑、該溶劑和該陶瓷材料進行混合而得。於一具體實施例中，該光吸收劑包含 2-(2'-羥基-5'-

甲基苯基)苯並三唑((2-(2-hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazole)或 Tinuvin P。因此，本發明的製造光固化 3D 列印物品的方法中的 (a) 步驟可以進一步添加該分散劑及/或該光吸收劑於該漿料中。

【0039】 於另一具體實施例中，該陶瓷材料包含氫氧基磷灰石、磷酸三鈣、高密度氧化鋁、氧化鋯、生物活性玻璃、碳化物陶瓷材料、氮化物陶瓷材料、矽酸鋁、硼化物陶瓷材料、矽化物陶瓷材料或其組合。於一具體實施例中，該陶瓷材料是以粉末型態呈現。於一較佳具體實施例中，該陶瓷材料是陶瓷粉末。

【0040】 於一具體實施例中，該漿料的固含量範圍為 10%至 60%。於一較佳具體實施例中，該漿料的固含量範圍為 20%至 50%。於一更佳具體實施例中，該漿料的固含量範圍為 25%至 40%。

【0041】 於另一具體實施例中，該漿料的黏度範圍為 0.01 至 45 Pa · S。於一較佳具體實施例中，該漿料的黏度範圍為 0.5 至 40 Pa · S。於一更佳具體實施例中，該漿料的黏度範圍為 1 至 30 Pa · S。

【0042】 如本文所用的術語「光固化 3D 列印」、「光固化 3D 列印技術」或「光固化 3D 列印機」是指一種於漿料槽內倒入漿料並將列印平台浸泡其中，再以 UV 雷射或數位光投影器在列印平台上照射光束，受到照射的漿料會硬化成型，藉由列印平台從漿料槽中升起來層層堆疊成型以得一成品的技術或機器。光固化 3D 列印有立體光刻(SLA)和數位光處理(DLP)兩種列印技術。SLA 技術使用兩個馬達，稱為電流計或振鏡（一個在 X 軸，一個在 Y 軸）來快速瞄準光束穿過列印區域，固化漿料隨之生成，這

個過程是先將物件切層，成為大量的點和線，來做為振鏡反射雷射光的座標路徑。DLP 使用數位投影螢幕來閃爍每一層的單一圖像，因為投影圖像是數位畫面，每層圖像由正方形像素組成，形成每一層的矩形方塊，稱為像素；故成品的精細度會取決於平面光源的像素大小。於一具體實施例中，該光固化 3D 列印機包含一立體光刻（SLA）的光固化 3D 列印機或一數位光處理（DLP）的光固化 3D 列印機。於一較佳具體實施例中，該光固化 3D 列印機為該數位光處理（DLP）的光固化 3D 列印機。因此，在該光固化 3D 列印機進行 3D 列印程序中，該漿料經紫外線照射而固化，並進一步透過一層層的光固化後的漿料來堆疊成型以得到該 3D 列印物品的生胚。

【0043】 本發明可依據一 3D 列印物品的設計檔案，透過該光固化 3D 列印機進行 3D 列印程序，以列印出該 3D 列印物品的生胚。於一具體實施例中，該 3D 列印物品的生胚為一具有幾何形狀的物體。因此，所列印出來的該 3D 列印物品的生胚進一步以油包覆，再進行加熱燒結，才能得到最後成品的 3D 列印物品。

【0044】 於一具體實施例中，該油包含聚二醇、矽油、氟化油、磷酸酯、聚醚、石蠟、十二烷基醇、橄欖油、大豆油、烴礦物油、液體石蠟或合成烴。於一較佳具體實施例中，該油包含矽油。於另一具體實施例中，該油的包覆方式包含該油全部或部份包覆該 3D 列印物品的生胚。於一較佳具體實施例中，該油的包覆方式為該油全部包覆該 3D 列印物品的生胚。因此，本發明所滴入的油可高於或低於該 3D 列印物品的生胚。

【0045】 本發明的加熱燒結方式可以是將被油包覆的該 3D 列印物品

的生胚放入高溫爐中進行燒結，而燒結溫度大約為 800°C至 1600°C，較佳為 900°C至 1400°C，更佳為 1000°C至 1300°C。於一具體實施例中，燒結時間為 1 至 8 小時，較佳為 3 至 6 小時。該 3D 列印物品的生胚經燒結後，才會得該 3D 列印物品。

【0046】 由於本發明的漿料是一種陶瓷漿料；因此，本發明基於該陶瓷漿料且透過光固化 3D 列印所獲得的成品，其為一種 3D 陶瓷物品或 3D 陶瓷元件。而本發明的主要應用在生物醫學領域上，例如製作牙齒模型或骨骼形狀的植入物等；因此，本發明的 3D 陶瓷物品或 3D 陶瓷元件也可稱為 3D 生物陶瓷物品或 3D 生物陶瓷元件。

【0047】 本發明的陶瓷漿料是針對光固化 3D 列印機所設計，故陶瓷漿料的黏性較低，且下沉式 DLP 與上拉式 DLP 的黏性要求也會不同；同時，陶瓷粉末的分散的均勻性要求高。在光固化 3D 列印過程中，光源掃描漿料並同步進行每一層的光固化積層製造，而經調整的漿料經固化後成型的結構可容易複雜孔隙通道，表面的精緻度高。因此，透過本發明所製備出的漿料，經光固化 3D 列印出一 3D 陶瓷元件的成品，其精細度較精巧、可有互穿型結構及側邊孔洞、幾何形狀的複雜度高且成品表面光滑，較少有堆疊紋路。此外，本發明所設計的陶瓷元件可以是小物品或是大物品，因為若漿料固含量高於 40-55 體積百分比 (vol%)，燒結收縮率小於 15%，就可適合列印尺寸較大的物品 ($> \phi 5 \times 10 \text{ cm}$)。

【圖式簡單說明】

【0048】 圖 1 為各種形狀的 3D 生物陶瓷元件的成品，其是透過光固

化 3D 列印技術以控制該 3D 生物陶瓷元件的幾何形狀，如孔洞大小、間距和圖案。

【0049】 圖 2 為在含矽油和不含矽油的情況下，生物陶瓷生胚經燒結後的收縮情況。

【0050】 圖 3 為以不同油種包覆光固化 3D 列印出的生物陶瓷生胚的收縮率比較。

【0051】 圖 4 為在不同陶瓷粉末比例條件下，光固化 3D 列印出的生物陶瓷經燒結後的 X 光繞射（X-Ray Diffraction；XRD）圖譜。

【0052】 圖 5 為光固化 3D 列印出的生物陶瓷的抗壓強度。

【0053】 圖 6 為光固化 3D 列印出的生物陶瓷的細胞毒性測試。

【0054】 圖 7 為漿料中生物陶瓷粉末的分散性結果。

【0055】 圖 8 為在不同列印設定下，上拉式光固化 3D 列印所製出的生物陶瓷生胚。

【0056】 圖 9 為光固化 3D 列印所製出的牙齒模型。

【0057】 圖 10 為光固化 3D 列印所製出的氧化鋯生胚分別放入混和矽油、二次水（DDW）及無水酒精的溶液中（上述三種溶液皆隔水加熱 100°C，1 小時）的排水收縮測試的結果。

【0058】 圖 11 為不同固含量的漿料的黏度對剪切速率的測試結果。

【實施方式】

【0059】 下述範例具非侷限性，且僅代表本發明的數個方面及特性。

【0060】 實施例 1

【0061】 將 70~90g 負溫感水凝膠的單體分子 N-異丙基丙烯醯胺 (NiPAAm) 添加 3~7g 聚胺基甲酸乙酯 (Polyurethane) (交聯劑) 及 1~3g 光起始劑 (苯基雙 (2,4,6- 三 甲 基 苯 甲 醯) 氧 化 磷 (Phenylbis (2,4,6-trimethyl-benzoyl)phosphine Oxide)，UV 吸收波長為 405mm) 再加入 100 ml 無水酒精，攪拌均勻；而後與氫氧基磷灰石 (Hydroxyapatite；HAp) /磷酸三鈣 (β-tricalcium phosphate；β-TCP) 陶瓷粉末均勻混和，兩種陶瓷粉末比例可由 0：100 至 100：0，得可光固化列印的漿料。相關光固化 3D 列印用的漿料的成分及光固化 3D 列印機的條件參數如表 1 所示。

【0062】 表 1、光固化 3D 列印用的漿料的成分及光固化 3D 列印機的條件參數

有機溶劑 (mL)	單體分子 (NiPAAm) ... (g)	交聯劑 (g)	光固化 起始劑 (g)	底層設定					一般層設定			
				底層 層數	切層 厚度 (μm)	固化 時間 (s)	每層拔 模高度 (mm)	Z 軸移動 速度 (μm /s)	切層 厚度 (μm)	固化 時間 (s)	每層拔 模高度 (mm)	Z 軸移動 速度 (μm /s)
100	70~90	3~7	1~3	6	50	60	6	1000	50	11	4	1000

【0063】 將 3D 模型圖檔輸入進該光固化 3D 列印機，並進行數位光處理 (DLP) 的 3D 列印時，透過紫外線 (UV) 模組的設定及相關照射時間使得漿料固化成型為生物陶瓷生胚。DLP 列印後所得到的生物陶瓷生胚滴矽油包覆，送至高溫爐中以 1150 至 1250°C 的溫度進行燒結，以得到 3D

生物陶瓷元件的成品。3D 模型圖檔及燒結後的成品結果，如圖 1 所示。

【0064】 測試 3 組磷酸三鈣的生物陶瓷的視密度與視孔隙率。視密度定義為包含待測物內的封閉孔隙所得之密度，而視孔隙率是指孔隙的體積與材料總體積的比。3 組樣本經阿基米德法量測視密度與視孔隙率，三組磷酸三鈣的生物陶瓷（n=3）的平均視密度為 2.978g/cm³，平均視孔隙率為 43.19%（表 2），視孔隙率基本上也可經由 3D 模型圖檔的設計來調整。

【0065】 表 2、磷酸三鈣的生物陶瓷的視密度與視孔隙率

	樣本 1	樣本 2	樣本 3
視密度	2.978g/cm ³	2.980g/cm ³	2.977g/cm ³
視孔隙率	43.98%	40.72%	44.87%

【0066】 此外，比較含矽油包覆與不含矽油包覆的生物陶瓷生胚經燒結後的收縮率的差異。圖 2 顯示含矽油後，生物陶瓷的燒結收縮率明顯大許多，表示生物陶瓷經燒結後的緻密化程度也較高，機械性能可具有較佳的結果。表 3 顯示含矽油與不含矽油的生物陶瓷生胚經燒結後的收縮率。

【0067】 表 3、含矽油與不含矽油的生物陶瓷生胚經燒結後的收縮率

	燒結前		燒結後		收縮率（%）	
	直徑	高度	直徑	高度	直徑	高度
含矽油	11.5 mm	7 mm	6 mm	3 mm	39%	50%
不含油	10 mm	5 mm	8 mm	3 mm	20%	45%

【0068】 進一步比較用不同油種來包覆生物陶瓷生胚，其燒結後的收縮率的結果（如圖 3），可知含油的生物陶瓷生胚的樣本在直徑的收縮率均大於未含油包覆的生物陶瓷生胚的樣本，其中矽油在直徑與高度表現最大的收縮率。表 4 為用不同油種包覆的生物陶瓷生胚經燒結後的收縮率。

【0069】 表 4、用不同油種包覆的生物陶瓷生胚經燒結後的收縮率

	燒結前		燒結後		收縮率（%）	
	直徑	高度	直徑	高度	直徑	高度
不含油	11.96 mm	9.46 mm	10.19 mm	6.66 mm	15%	30%
含矽油	9.80 mm	8.34 mm	6.16 mm	5.39 mm	37%	35%
椰子油	12.59 mm	9.60 mm	9.51 mm	6.71 mm	24%	30%
棕欖油	12.04 mm	8.58 mm	9.42 mm	6.51 mm	22%	24%
石蠟	13.35 mm	8.32 mm	9.56 mm	6.10 mm	28%	27%
凡士林	10.16 mm	8.09 mm	6.45 mm	6.09 mm	37%	25%

【0070】 使用 X 光繞射分析生物陶瓷的相結構，因為生物陶瓷在高溫燒結後，成份內的 HAp 會分解為 TCP，因此根據列印材料製備時所添加的 β -TCP/HAp 粉末比例的不同，最終可得的兩相陶瓷比例也不同（圖 4）。

【0071】 測試 3 組生物陶瓷之抗壓強度，3 組生物陶瓷的樣本大小：平均直徑為 8.30mm，平均高度為 5.65mm，平均斷裂強度為 567.48 ± 19 ，牛頓力(N)為 57.87 kgf，平均楊式模數(Young's Modulus)為 1870.36 ± 613.05 MPa（圖 5），抗壓強度（compressive strength）經計算（ $\sigma = F/A = 567.48\text{N}/13.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 = 42.03 \text{ N/m}^2 = 42.03 \times 10^6 \text{ Pa} = 42.03 \text{ MPa}$ ，A=支架平均半

徑 $(2.07\text{mm})^2 \times 3.1416 = 13.46\text{mm}^2 = 1.35 \times 10^{-5} \text{ m}^2$) 為 42.03 MPa。表 5 為 3 組生物型陶瓷的樣本的斷裂強度和楊式模數的平均值。

【0072】 表 5、生物型陶瓷的樣本的斷裂強度和楊式模數的平均值

樣本	斷裂強度	楊式模數
1	547.11	1437.48
2	584.73	1601.72
3	570.61	2571.87
平均值	567.48 ± 19	1870.36 ± 613.05

【0073】 生物陶瓷的化學成分分析由掃描式電子顯微鏡配合使用的能量散射光譜儀（Energy Dispersive Spectrometer；EDS）分析技術，檢測生物陶瓷的元素成分，測得鈣磷比例（Ca/P）為 1.23 至 1.41，且矽（Si）含量小於 3.0。該生物陶瓷的重金屬元素分析結果如表 6 所示，元素銻（As）、鎘（Cd）及鉛（Pb）皆未超過標準規範，汞（Hg）則未檢出。表 7 為生物陶瓷的化學成分分析。

【0074】 表 6、生物陶瓷的重金屬元素分析

元素	銻 As	鎘 Cd	汞 Hg	鉛 Pb
ppm	0.061	0.009	未檢出	0.0594

【0075】 表 7、生物陶瓷的化學成分分析

元素	重量百分比 (%)	原子 (%)
O K	64.49	79.66
Si K	3.70	2.60
P K	14.19	9.05
Ca K	17.62	8.69
總共	100.00	

O：氧；K：鉀；Si：矽；P：磷；Ca：鈣

【0076】 進一步評估生物陶瓷是否對於小鼠纖維母細胞（3T3 cell）具有細胞毒性。細胞毒性分析是使用細胞存活率分析（MTT assay）去測試細胞存活率（cell viability），即以 3T3 細胞株與材料萃取液共同培養 24 與 48 小時後，分析 MTT 的數值。實驗組結果與空白對照組（blank control）、陽性對照組（positive control）、陰性對照組（negative control）進行比對，進行細胞存活性測試分析。以 570nm 測得的吸光值實驗結果發現，第 24 小時的觀察，陽性對照組較陰性對照組減少 76.6%，實驗組較陰性對照組（ Al_2O_3 ）增加 19.5%，進一步觀察 48 小時的 MTT 數值結果顯示，陽性對照組較陰性對照組減少 92.3%，實驗組與陰性對照組無顯著差異，綜合以上 MTT 定量測試結果與陰性對照組相比未減少超過 30%之標準，證實生物陶瓷不具有細胞毒性（圖 6）。

【0077】 實施例 2

【0078】 因為氧化鋯密度= 6g/cm^3 ；折射率= $n_{20/D} \sim 2.2$ ，是較不容易進行光固化 3D 成型的陶瓷材料。故本發明希望以負溫感水凝膠的單體分子

與奈米級釔安定氧化鋯（Yttria-stabilized zirconia，YSZ）混和，來開發出均勻、黏度適當且附載量高的氧化鋯懸浮液，以適當的 DLP 的 3D 列印條件（固化深度、單層曝光時間）固化成型，在生胚燒結時能因材料特性進行排水收縮，且不會產生裂縫及缺陷的陶瓷元件，使成品達到緻密高機械強度。

【0079】 光固化陶瓷漿料製作

【0080】 本發明選用材料如下：

【0081】 3%氧化釔安定的氧化鋯（3YSZ；廠牌：HSY-3F-J）：在進行實驗前放入 60°C烘箱烘乾，防止水氣被吸附在氧化鋯表面；

【0082】 溶劑：酒精；

【0083】 分散劑：2-羥乙基甲基丙烯酸酯（2-hydroxyethyl methacrylate；HEMA）、聚(乙二醇)二丙烯酸酯（Poly(ethylene glycol) diacrylate；PEGDA）或聚乙二醇（PEG-400；PEG-600）；

【0084】 負溫感水凝膠的單體分子：NiPAAm；

【0085】 交聯劑：聚胺基甲酸乙酯丙烯酸酯寡聚物（polyurethane acrylate oligomer）（PU2；做法為：聚乙二醇（Polyethylene glycol；PEG）+ 異佛爾酮二異氰酸酯（Isophorone diisocyanate（IPDI））+ HEMA）；和

【0086】 光固化起始劑：苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯)氧化膦（Phenylbis (2,4,6-trimethyl-benzoyl)phosphine Oxide）。

【0087】 將負溫感水凝膠的單體分子、酒精、分散劑、交聯劑、光固化起始劑（對 NiPAAm 重量的 3%）依比例均勻混和後，逐量加入氧化鋯，置入超音波浴 20 鐘後用均質機攪拌 5 分鐘，以得光固化陶瓷漿料。

【0088】 在進行分散性實驗時，本發明所使用的光固化陶瓷漿料的做法如下：

【0089】 酒精：NiPAAm=10：9；和酒精：PU2=10：0.64。10ml 酒精溶液、9g NiPAAm、3%光固化起始劑和 0.64g PU2 均勻混和後，分別加入對氧化鋯的量為 1%、3%、5%、10%的 HEMA，攪拌均勻後加入 1g 3YSZ，置入超音波浴震盪 20 分鐘，均質機攪拌 5 分鐘（第一階 3 分鐘+第二階 1.5 分鐘+第三階 0.5 分鐘）後靜置觀察。

【0090】 DLP 的 3D 列印機的設定如下：

【0091】 405nm 的波長作為 3D 列印機的光源，單層固化時間為 10 秒、固化深度分別設定 50 μm 、58 μm 進行比較，3D 模型由 Tinkercad 設計直徑 16 mm，高度為 0.5 mm 的圓。

【0092】 實驗結果

【0093】 首先將 10% HEMA 分散劑、酒精和氧化鋯粉末（HSY-3F-J；DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD.）均勻混合。顆粒聚集大小不僅受分散劑種類影響，也會因為量的多寡而改變，例如分散劑的量少，不是所有粒子表面均吸附分散劑時，會因為彼此間的凡德瓦力造成凝聚，但分散劑濃度過多時，粒徑會因為「膠束形成效應」而變大，且會造成懸

浮液黏度增加，不利於光固化過程，因此找到適當的比例相當重要。

【0094】 首先將酒精與不同比例的 HEMA 分散劑進行混和，再加入氧化鋯，透過超音波震盪 20 分鐘後，均質機攪磨 5 分鐘，靜置 20 分鐘後，可觀察到 5% 的分散劑效果最好，10% 次好（圖 7）。接下來繼續用磁石攪拌，加入 NiPAAm 及 PU2 後均勻混和，發現有不同的結果，10% HEMA 分散劑在靜置 30 分鐘後分散效果最好，後依序為 5%、1% 及 3%。因此以 10% 及 5% 的比例，量放大測試。

【0095】 將 30mL 酒精、10% 及 5% HEMA 分散劑、3g 氧化鋯、27g NiPAAm 及 1.92mL 的 PU2、3%（0.81g）光起始劑進行混和，5% 分散劑自加入 10g NiPAAm 後有沉澱的現象發生，而 10% 沒有，因此以 10% 分散劑進行光固化 3D 列印。

【0096】 HEMA 分散劑的類型會大大的改變懸浮液的黏度，後續也有測試 15%、20%、25% 及 30% 比例的分散劑，結果顯示為 20% 懸浮效果較 10% 的好且 25%、30% 與 20% 的懸浮效果相當，但是增加 HEMA 的量的同時，陶瓷漿料的黏度也跟著提升，因此為了增加懸浮液的負載同時保持陶瓷漿料的適當黏度。

【0097】 本發明也測試 DLP 的 3D 列印機在不同固化深度對生物陶瓷生胚的影響。本發明設定 3D 列印機的單層固化時間皆為 10s，分別以固化深度為 50 μ m、58 μ m 進行比較。如圖 8 所示，左側生胚表面有不規則突出，可能是光散射所導致，如果再增加列印厚度的話，則無法成形；右側光固化成型較好。圖 9 為以此參數進行列印的牙齒模型結果。

【0098】 本發明進一步進行排水收縮測試。本發明的排水收縮測試是指分別將直徑為 16mm 的氧化鋯生胚置入混和矽油、二次水（DDW）及無水酒精中，並加熱至 100°C，1 小時後取出觀察。可觀察到浸入混和矽油的生胚直徑縮小成 15mm；浸入二次水加熱的生胚仍維持 16mm；浸入無水酒精中的生胚變大為 23mm。由上述實驗結果可知浸泡混和矽油有助於負溫感水凝膠的排水收縮的能力（圖 10）。本發明已有證明調整光固化陶瓷漿料的比例於適合的 DLP 光固化列印條件，該陶瓷漿料具有 3D 結構成型的可能性。以低固含量的陶瓷生胚進行排水收縮測試，證明加入 NiPAAm 並浸泡混和矽油仍可展現排水收縮的能力。因此，本發明的漿料可用在下沉式光固化 3D 列印機上，即高固含量的氧化鋯漿料（> 30~55 vol%）也能用在光固化 3D 列印機上來進行陶瓷元件的積層列印。

【0099】 實施例 3

【0100】 本發明分別以 100%氫氧基磷灰石（HAp）及 100%磷酸三鈣（ β -TCP）之不同固含量的漿料進行 3D 列印的燒結測試。該燒結測試的結果顯示若漿料的固含量太低，所列印出的物品在燒結過程中容易產生空洞；反之，固含量過高會使材料過重，在光固化 3D 列印的過程中不易成型。使用不同固含量的氫氧基磷灰石和磷酸三鈣的漿料所列印的成品的可列印及燒結的良率如表 8 及表 9。因此，成分為 100%氫氧基磷灰石的漿料的用於光固化 3D 列印的固含量較佳為 20 至 27%，而 100%磷酸三鈣的漿料的用於光固化 3D 列印的固含量為 32.8 至 39.4%。

【0101】 表 8、不同固含量的氫氧基磷灰石的漿料的可列印及燒結的

成品良率測試

固含量	10.0%	20.0%	24.0%	27.0%	30.0%
成品良率（列印）	20.5%	65%	82.6%	75.2%	10%
成品良率（燒結）	5%	43.2%	75.2%	70.3%	0%

【0102】 表 9、不同固含量的磷酸三鈣的漿料的可列印及燒結的成品良率測試

固含量	24.6%	32.8%	35.0%	39.4%	41%
成品良率（列印）	33%	83.2%	91.7%	62.2%	2%
成品良率（燒結）	12%	65%	76.3%	46.8%	0%

【0103】 光固化所需材料特性需呈現剪切稀化特性，以固含量 50%、35%及 20%的漿料使用流變儀進行黏度測試。在剪切速率 1 至 200s⁻¹ 的範圍內，固含量 50%、35%及 20%的漿料的最大黏度分別為 38.6 Pa·s、10.25 Pa·s 及 1.12 Pa·s（圖 11）。用於列印的漿料的黏度會隨著剪切速率或剪切應力增加而減小，證實其具有剪切稀化的特性；這是因為高分子在低流速時會互相纏結，黏度較大，當流速變大時，因為剪切應力作用會打亂高分子鏈狀結構，減少了纏繞現象使黏度降低；且由此實驗可知增加固含量時，雖然黏度增加但仍呈現剪切稀化特性，故證實增加固含量不影響固化能力。在此實施例中，適合光固化 3D 列印的漿料的黏度範圍為 1.12 至 38.6 Pa·s。

【0104】 上述實施例僅為例示性說明本發明之功效，並闡述本發明之技術特徵，而非用於限制本發明之保護範疇。任何熟悉本技術者在不違背本發明之技術原理及精神下，可輕易完成之改變或安排，均屬本發明所主張之範圍。因此，本發明之權利保護範圍係如後附申請專利範圍所列。

【符號說明】

【0105】 無。

【生物材料寄存】

無。

【序列表】

無。

申請專利範圍

【請求項 1】一種製備用於光固化 3D 列印的漿料的方法，其步驟包含：

- (1) 將一溫感水凝膠的單體分子、一光固化起始劑、一交聯劑、一分散劑以及一溶劑進行攪拌混合得一混合液，其中該混合液為一溫感水凝膠的溶液，其中該溫感水凝膠的單體分子包含 N-異丙基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-乙基甲基丙烯醯胺、甲基乙烯醚、2-乙基己基乙烯醚、N-乙基己內醯胺、聚(有機磷氮烯)、N-異丙基丙烯醯胺-共聚-甲基丙烯酸、1,6-己二醇二丙烯酸酯、三甲醇基丙烷三丙烯酸酯、丙烯酸異冰片酯、2-羥乙基丙烯酸酯、2-羥乙基甲基丙烯酸酯、2-苯氧基乙基丙烯酸酯、丙烯酸異十酯、丙烯酸、二氟二苯甲酮、丙烯醯胺、四(乙二醇)二丙烯酸酯或其組合，該交聯劑為一能引發該溫感水凝膠的單體分子產生交聯作用的交聯劑，該分散劑包含聚乙二醇、聚(乙二醇)二丙烯酸酯 (PEGDA)、2-羥乙基甲基丙烯酸酯 (HEMA)、聚丙烯酸銨 (ammonium polyacrylate; APA)、檸檬酸二銨 (diammonium citrate; DAC)、Dolapix CE 64、BYK w 系列、Triton X 系列或其組合；和
- (2) 將該混合液與一陶瓷材料進行混合以得該漿料，其中該漿料的固含量為 10%至 60%，且該漿料的黏度範圍為 0.01 至 45 Pa·S，其中該陶瓷材料包含氫氧基磷灰石、磷酸三鈣、高密度氧化鋁、氧化鋯、生物活性玻璃、碳化物陶瓷材料、氮化物陶瓷材料、矽酸鋁、硼化物陶瓷材料、矽化物陶瓷材料或其組合。

2020 年 10 月 08 日 替換頁

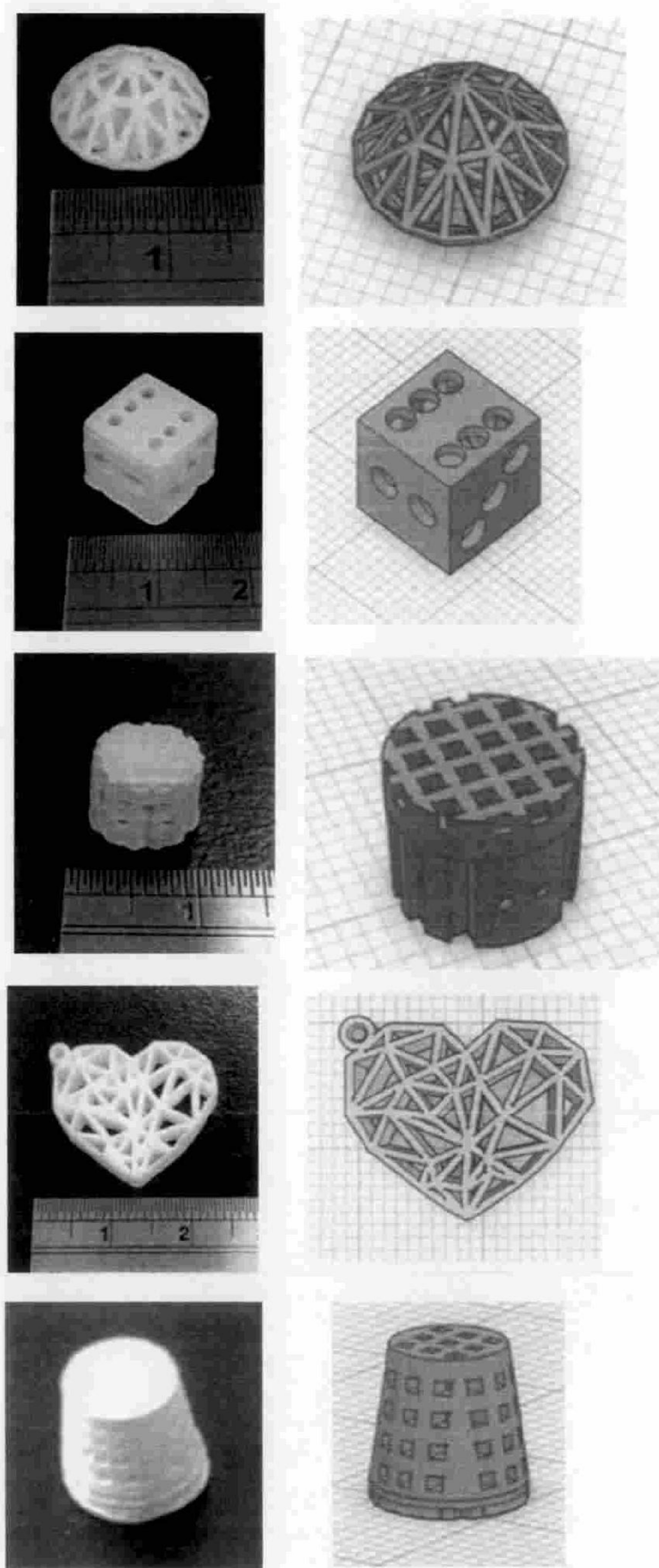
【請求項 2】如請求項 1 的方法，其中該溶劑包含水溶劑或有機溶劑。

【請求項 3】如請求項 1 的方法，其進一步包含加入一光吸收劑。

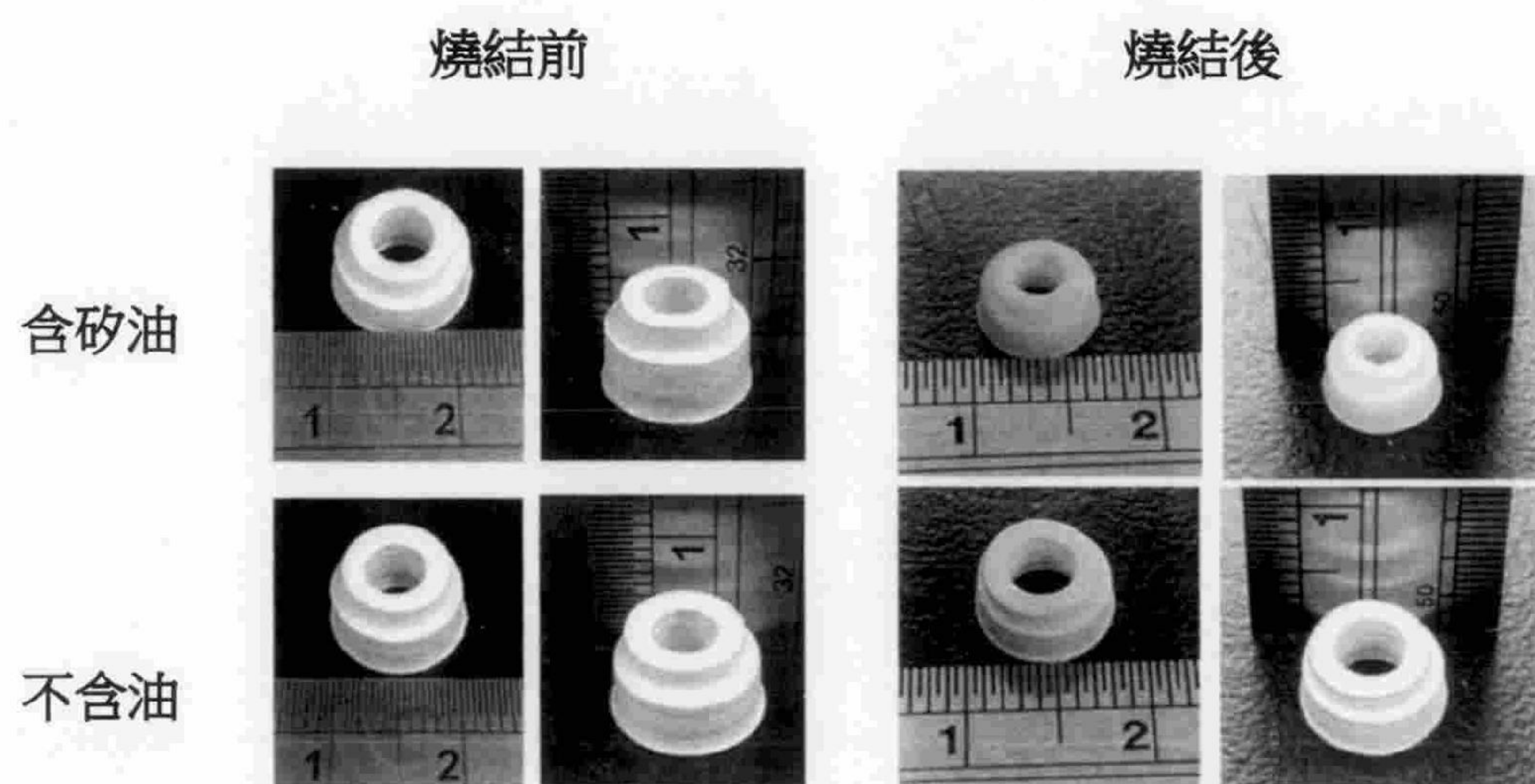
【請求項 4】一種漿料，其是用請求項 1 的方法所製得。

【請求項 5】一種製造光固化 3D 列印物品的方法，其步驟包含：(a) 製備一漿料，其中該漿料是用請求項 1 的方法所製得；(b) 使用一光固化 3D 列印機，其以該漿料為原料進行一 3D 列印程序以得到一 3D 列印物品的生胚；(c) 將 (b) 步驟所列印出的該 3D 列印物品的生胚用油進行包覆；以及 (d) 對 (c) 步驟所得的用油包覆後的該 3D 列印物品的生胚進行加熱燒結，以得到該 3D 列印物品。

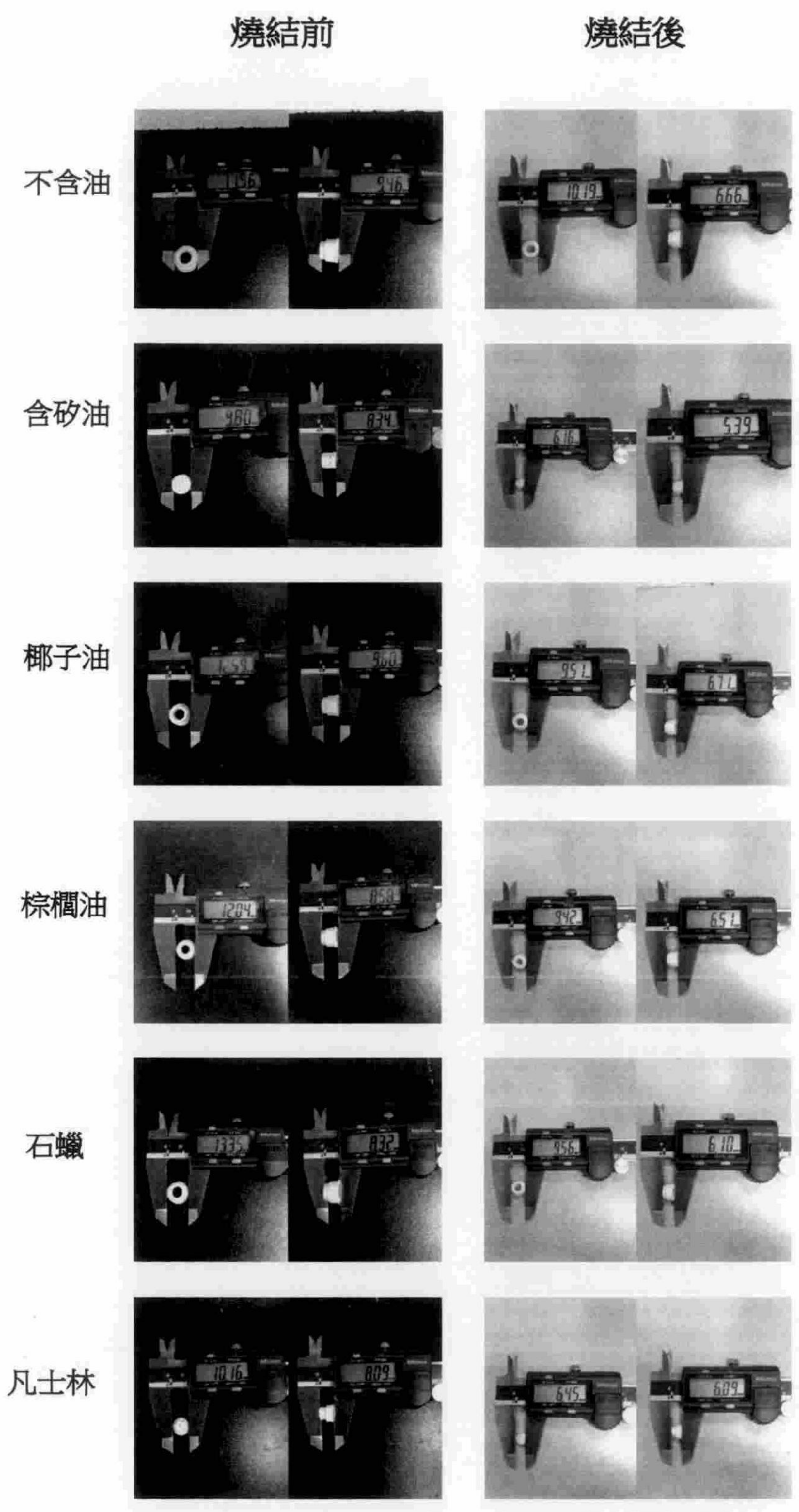
圖式



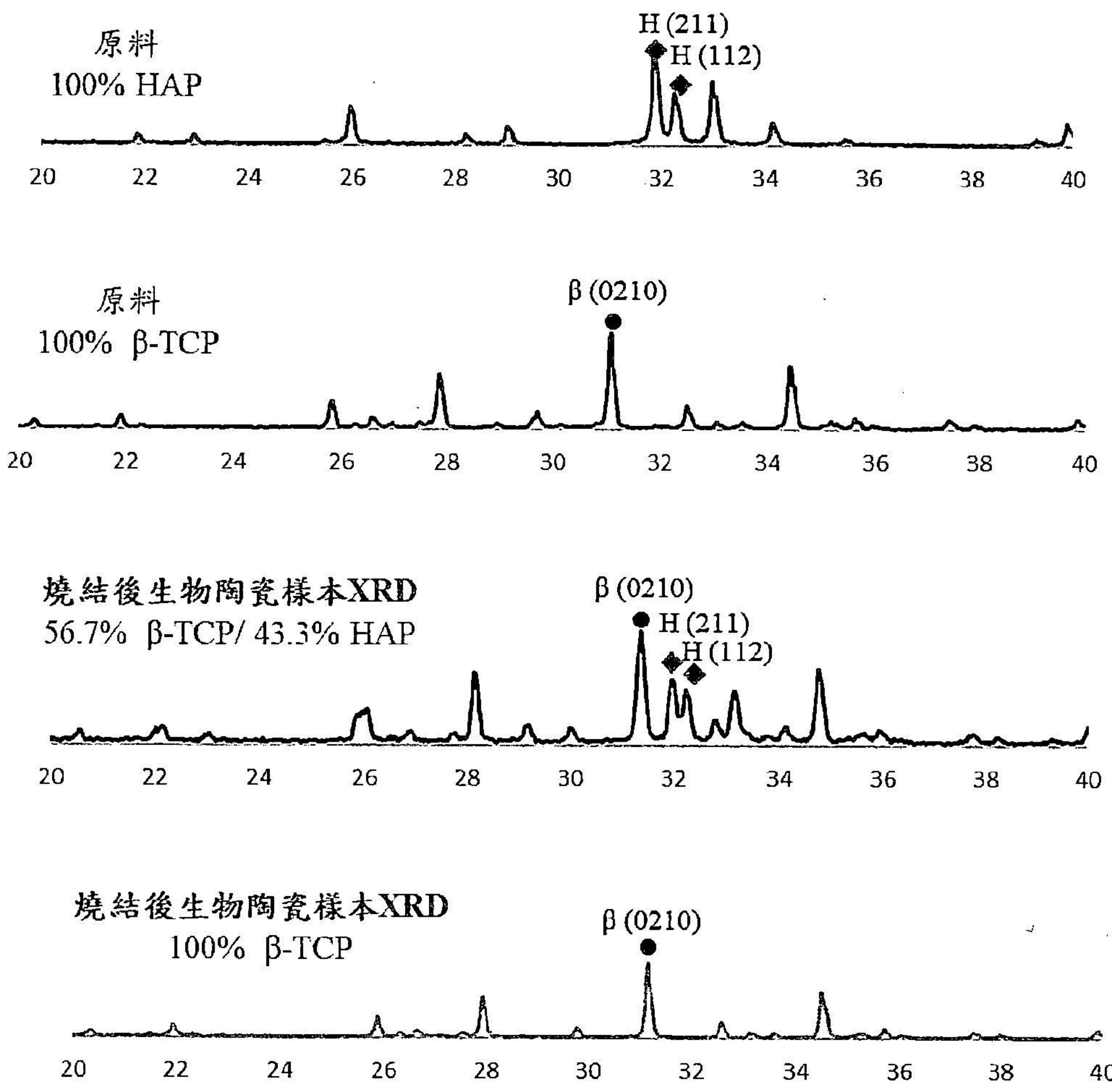
【圖 1】



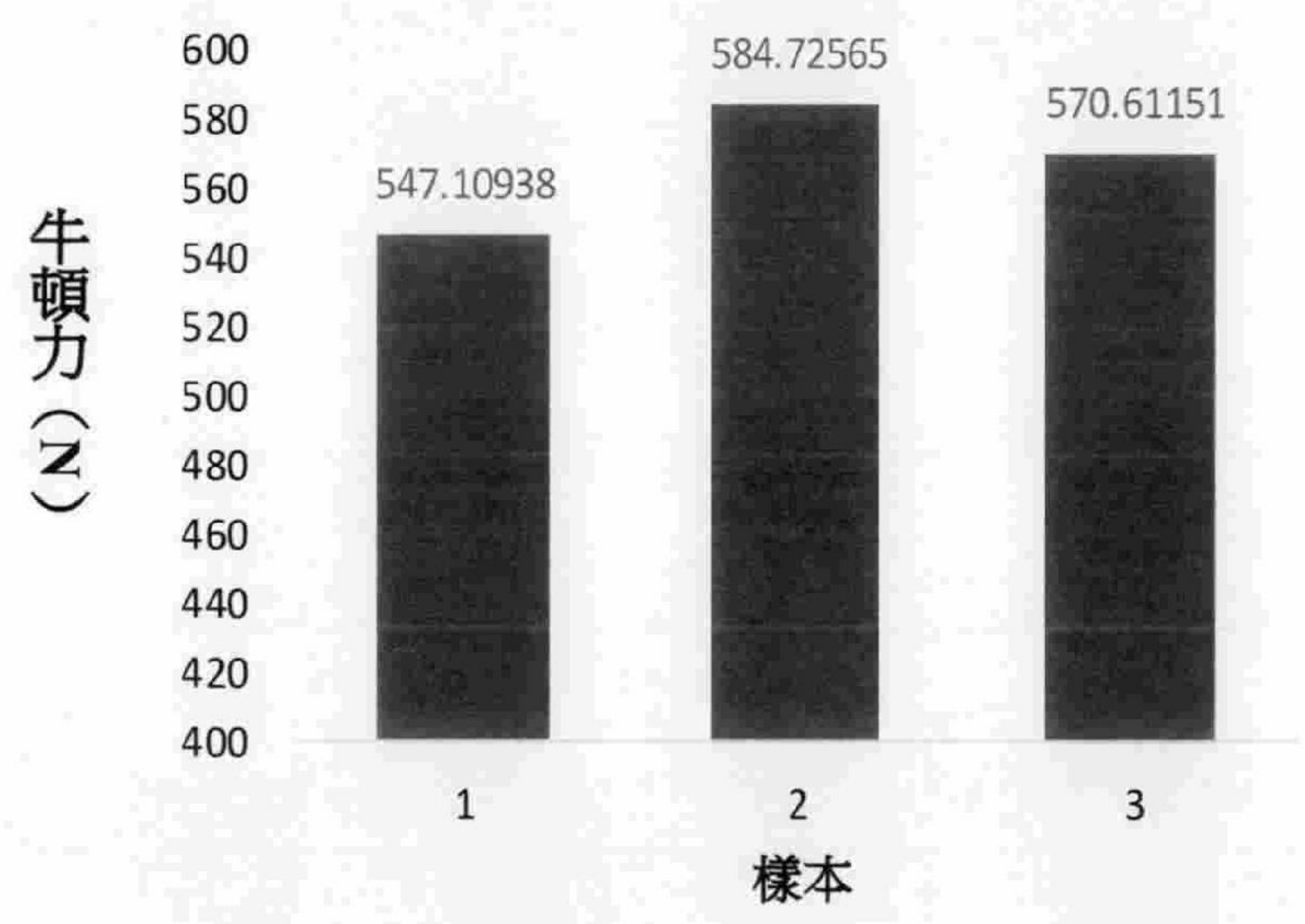
【圖 2】



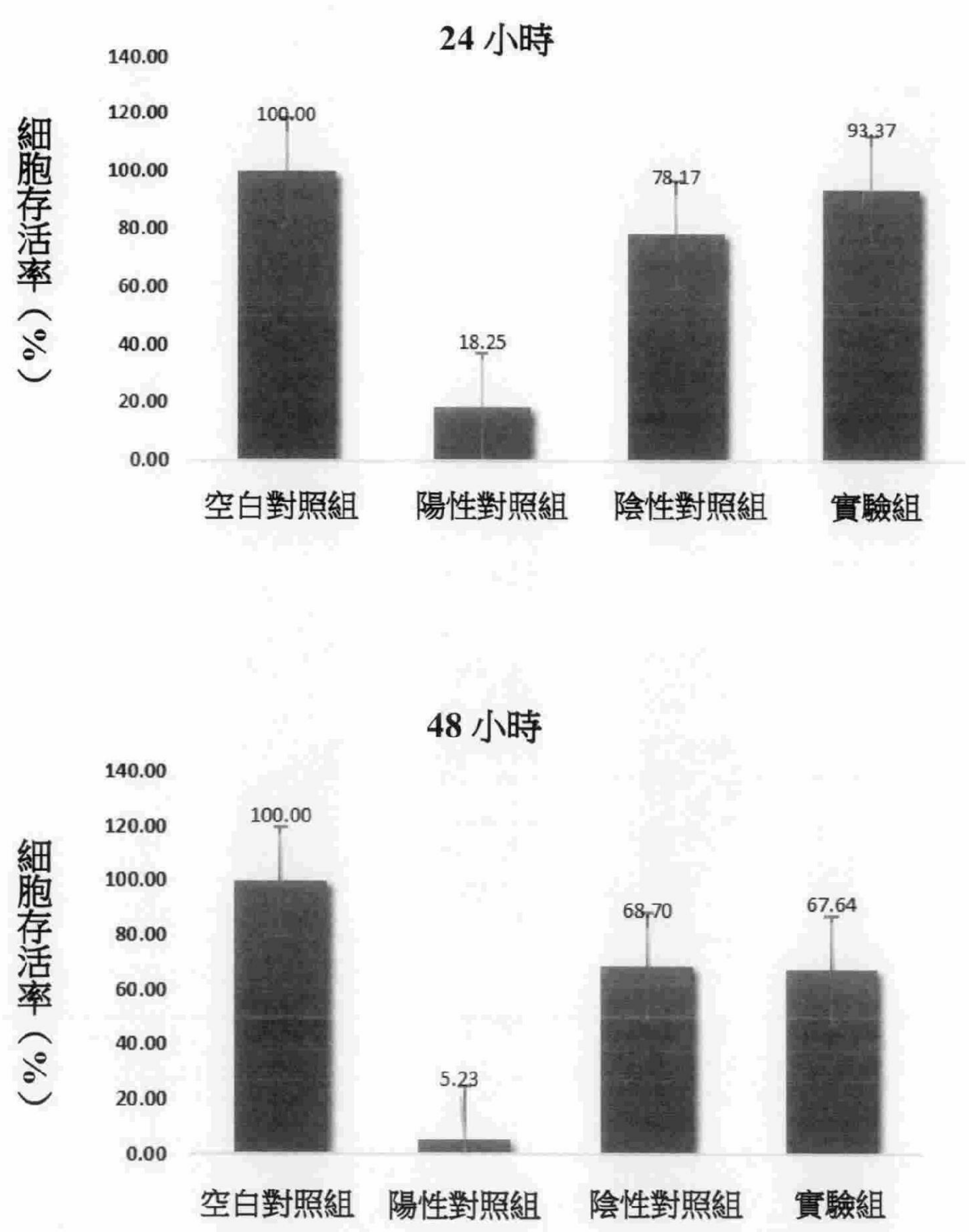
【圖 3】



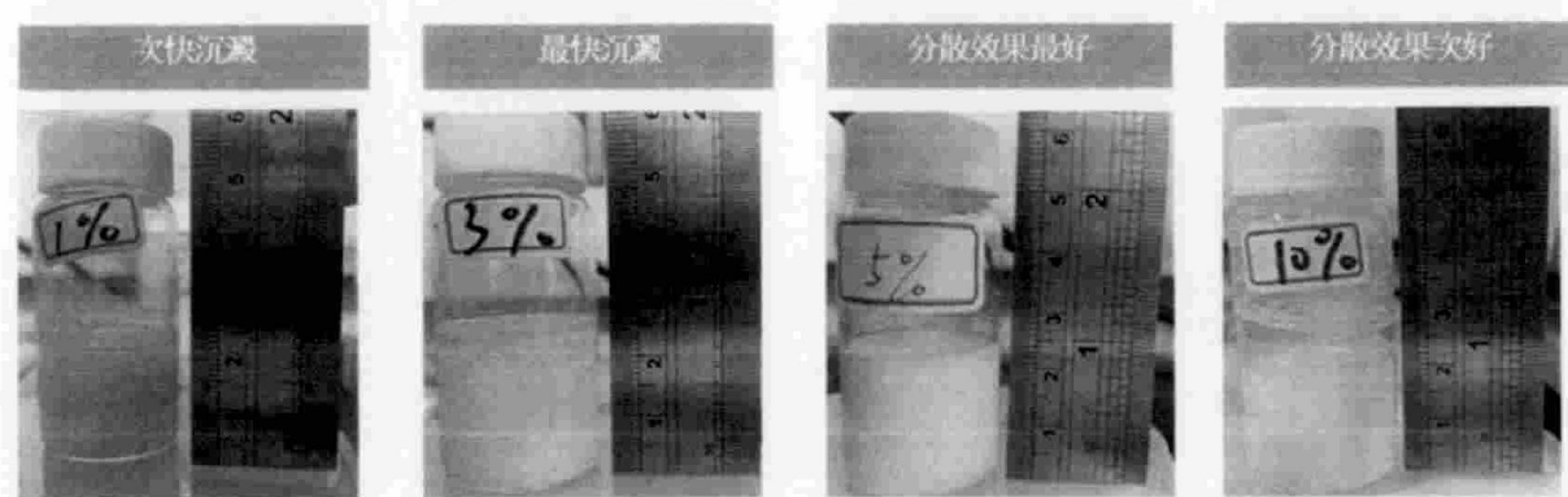
【圖 4】



【圖 5】

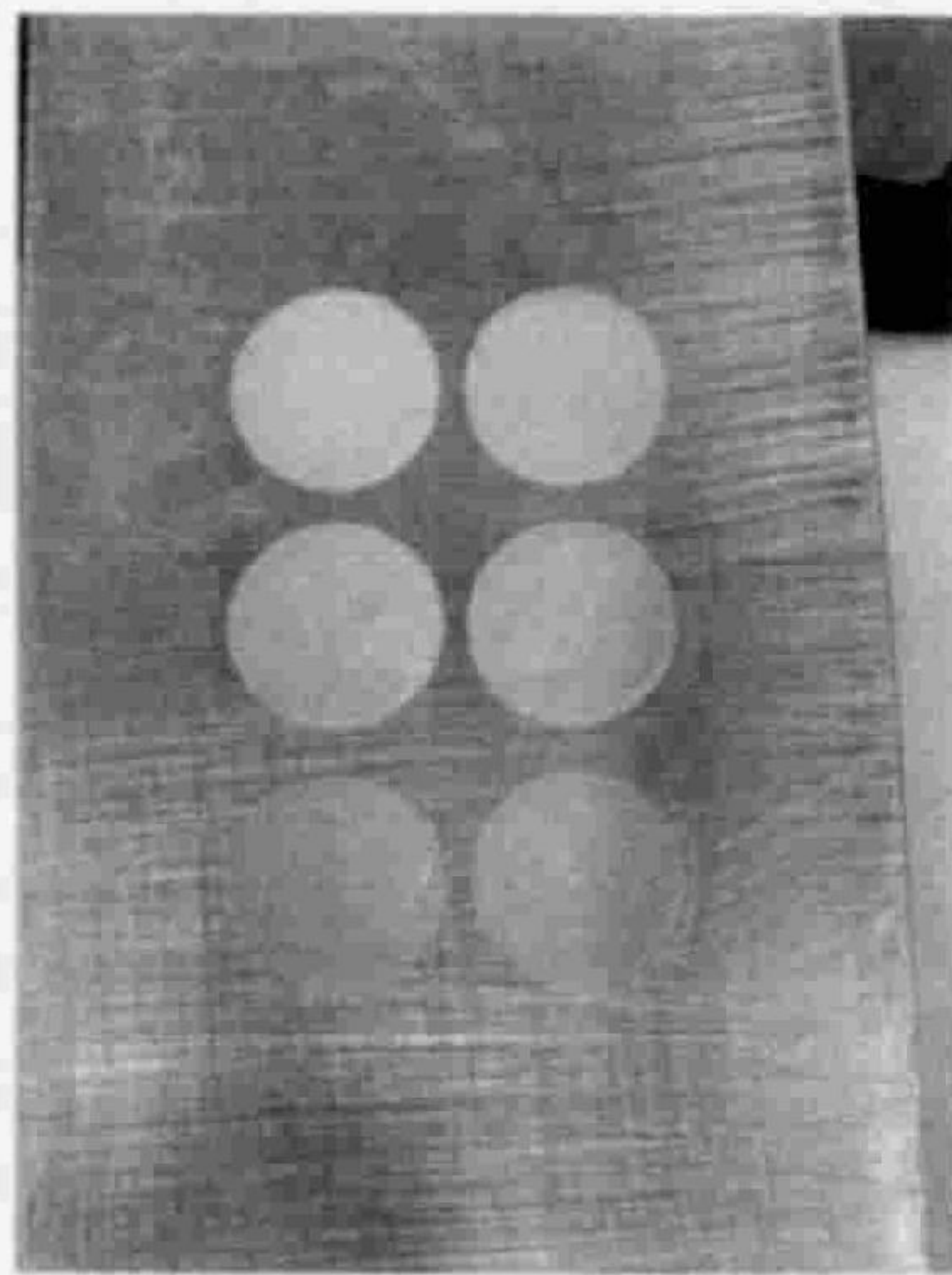


【圖 6】

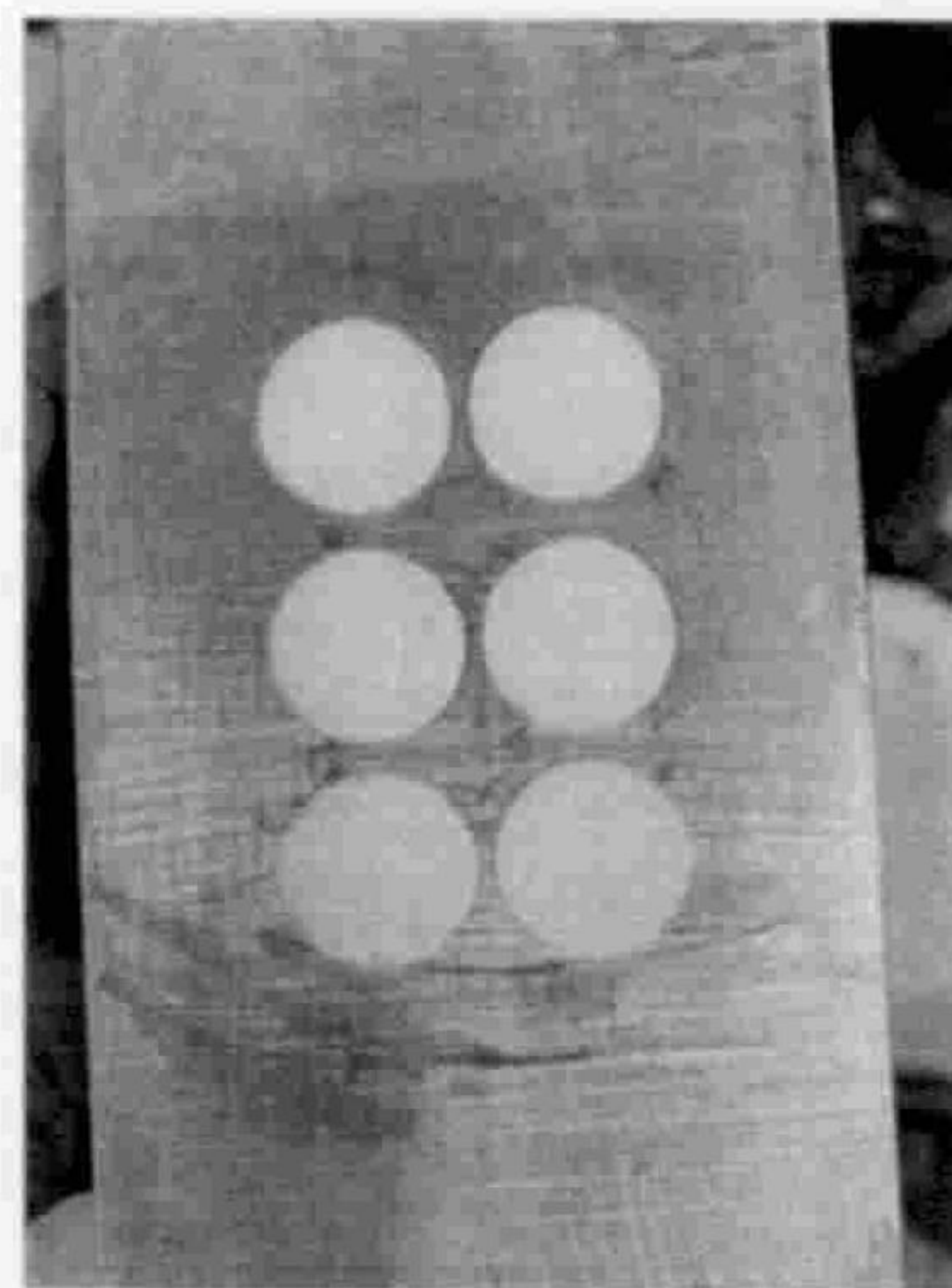


【圖 7】

生物陶瓷生胚



50 μ M

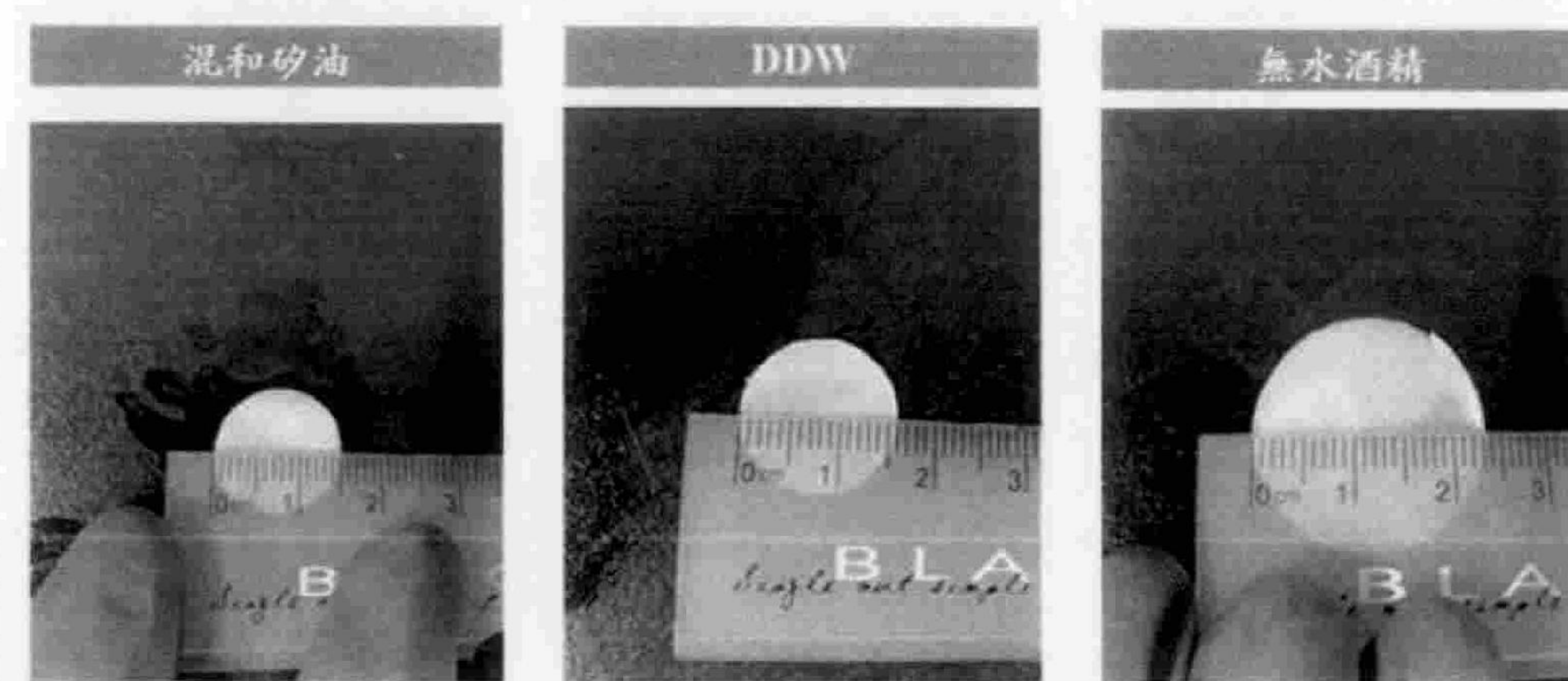


58 μ M

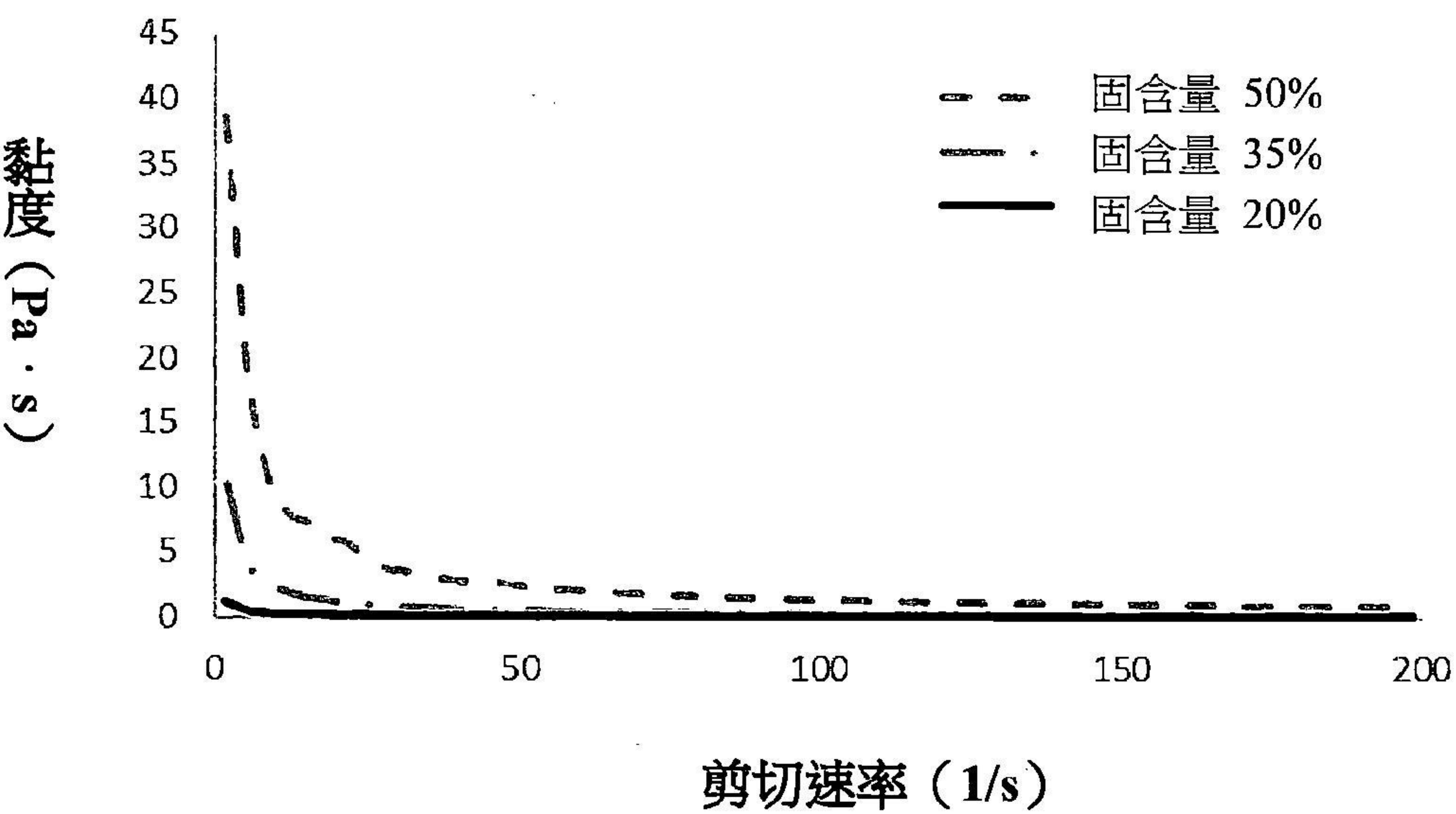
【圖 8】



【圖 9】



【圖 10】



【圖 11】