

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 8 月 6 日 (06.08.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/156358 A1

(51) 国际专利分类号:
A61L 27/50 (2006.01) *B33Y 10/00* (2015.01)
C04B 38/00 (2006.01) *B33Y 70/00* (2020.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/073381

(22) 国际申请日: 2020 年 1 月 21 日 (21.01.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
62/798,481 2019 年 1 月 30 日 (30.01.2019) US

(71) 申请人: 高雄医学大学 (KAOHSIUNG MEDICAL UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国台湾省高雄市三民区十全一路 100 号, Taiwan 807 (CN)。

(72) 发明人: 王志光 (WANG, Chih-Kuang); 中国台湾省高雄市鼓山区美术东二路 436 号 9 楼, Taiwan 804 (CN)。 李之昀 (LEE, Chih-Yun); 中国台湾省嘉义民雄乡头桥 618-6 号, Taiwan 621 (CN)。 李宜蓁 (LEE, I-Chen); 中国台湾省高雄市楠梓区大学三十街 23 号, Taiwan 811 (CN)。 刘哲维

(LIU, Che-Wei); 中国台湾省台北市大安区敦化南路一段 233 巷 31 号 10 楼之 1, Taiwan 106 (CN)。 林哲纬 (LIN, Che-Wei); 中国台湾省台南新营区民族路 250 号, Taiwan 730 (CN)。

(74) 代理人: 广州文冠倪律知识产权代理 (普通合伙) (WINGUAN PATENT AND TRADEMARK ATTORNEYS); 中国广东省广州天河区思成路 23 号 607, Guangdong 510663 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: SLURRY FOR PHOTOCURING 3D PRINTING, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND METHOD OF USE THEREOF

(54) 发明名称: 用于光固化 3D 打印的浆料、其制备方法及其使用方法

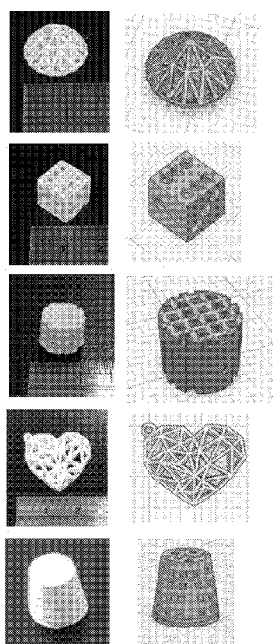


图 1

(57) Abstract: A method for preparing a slurry for photocuring 3D printing, comprising the steps of: mixing monomer molecules of a temperature-sensitive hydrogel, a photocuring initiator, a crosslinking agent, a solvent, and a ceramic material to obtain the slurry; using the slurry as a raw material, and carrying out a 3D printing procedure by a photocuring 3D printer to obtain a prototype of a 3D printed article; and oil coating the prototype of the 3D printed article, followed by heating and sintering the same, to obtain the 3D printed article.

(57) 摘要: 一种制备用于光固化 3D 打印的浆料的方法, 其步骤包含: 将温敏水凝胶的单体分子、光固化引发剂、交联剂、溶剂和陶瓷材料进行混合以得到该浆料。使用该浆料作为原料, 通过光固化 3D 打印机进行 3D 打印程序以得 3D 打印物品的生胚; 并将该 3D 打印物品的生胚用油进行包覆再进行加热烧结, 以得到 3D 打印物品。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

用于光固化 3D 打印的浆料、其制备方法及其使用方法

技术领域

本发明是关于一种光固化 3D 打印用的浆料的制法，其特征在于，该浆料是将温感水凝胶的单体分子、光固化引发剂、交联剂、溶剂和陶瓷材料进行混合而得的。

背景技术

早在 1980 年代，就已经存在所谓的“积层制造”或“快速成型”，其应用在工业大量制造前的开模、设计和校准。近年来，这些技术的专利陆续到期，再加上工业发展的进步，此技术渐渐普遍应用于日常生活中。此技术的发展使独特的再设计或客制化要求成为可能，且没有成本限制，转而可以通过此技术轻松呈现，进而明显克服时间和成本的限制，使“客制化”一词连带成为热门的发展趋势。

二维结构转化为三维立体呈现是热门趋势之一。原料是 3D 打印的核心技术之一。目前，塑料、金属和陶瓷是三大主流。但是，在未来的几年中，使用多种材料进行打印是必然的。与早期使用塑料相比，金属则相对在 3D 打印开发的较晚阶段才使用。早期在以塑料为主要原料的时代，3D 打印不被认为是一种机器制造技术。但自从金属打印技术发展起来后，这种观点就逐渐发生改变。目前，金属 3D 打印主要有两种方法：一种方法是先将金属粉末铺平（或涂上热敏塑料黏合剂），然后直接使用激光进行选择性的烧结或黏合，在后一种情况下，将金属粉末黏合成型后在热炉中烧结；另一种方法则是通过打印喷嘴挤出熔化的金属，然后根据设计档案移动喷嘴，使喷涂的金属精确成型。过去，消费级的 3D 打印机只能使用塑料；但是，随着打印机以及原料技术的进步，目前已有一些消费级打印机能够使用特殊材质的原料，例如将金属粉末与塑料混合。至于纯金属的 3D 打印机，由于目前价格昂贵，故无法归类为消费级 3D 打印机。

除了塑料和金属外，陶瓷和玻璃也是 3D 打印原料之一，但其有应用的限制。关于陶瓷印刷，目前有两种常见方法：一种方法是在陶瓷粉末中，添加有凝结剂或光硬化性树脂，通过打印头喷出；另一种方法是在进一步于炉中烧结前，使用印刷头挤出泥条以形成预制坯体。在这两种方法中，陶瓷印刷都需要两个或两个以上阶段的制程，即印刷、釉质涂覆和窑炉烧结；这通常伴随着以下问题，例如容易变形，预制坯体干燥所需的时间较长以及膨胀系数难以控制。

目前，陶瓷打印的最主要的应用之一是在医学领域。它用于制造假牙或骨头等人体部位。陶瓷打印此处应用是先用计算机断层扫描，对牙齿模型或骨骼形状进行扫描，然后再打印出 3D 陶瓷植入物，以降低制作成本、加速愈合时间，进而达到客制化产品的生产或减少手术时间等目的。尽管市场上有一些多孔性磷酸盐生物陶瓷植入物，但其机械性能通常较差，并且难以开发出精确且复杂形状的骨材料，导致开发成本过高，且无法进一步制作出符合并良好连续孔道的骨材。

发明人之前已经利用新型的负温感水凝胶均压收缩技术来开发多孔双相磷酸盐（HAp/TCP）生物陶瓷制程，制备出不仅具有微孔而且具有更好的机械应力的生物陶瓷，并通过成分和烧结条件的控制，可以获得不同比例的双相磷酸盐（HAp/TCP）的生物陶瓷。目前，3D 生物打印挤压成型技术还正在商业开发，且可以定制或标准化常规的双相多孔骨材料。

专利 PCT/CN2016/108373、PCT/CN2017/096309、PCT/CN2018/082485 等现有技术是以积层打印制作出可吸收生物陶瓷支架材料并应用在颅骨与牙骨重建的新颖工法，具有生物兼容性、客制化结构，同时具有良好机械性。但是现有技术的特点是在针筒挤出陶瓷浆料进行 3D 打印成型，并以耐高温的油进行控温成型的生胚样本，其双连续相中的孔洞相仅在 XY 平面具有较佳的网格状的孔洞结构，在 Z 轴的垂直面是不易制作出网格状的侧边孔洞结构。针筒挤出陶瓷浆料并升温控制 3D 打印成型方法一般仍需要经过两阶段的制程，即成形与烧结的步骤。

目前，这种挤出方式的积层 3D 制造方法仍然无法制造小巧（例如小于 $0.8 \times 0.8 \times 0.8 \text{ cm}^3$ 的样本）与精致镂空的形体，故应用在骨科小型骨块缺损、牙冠与牙根等产品的制作相当不方便。

发明内容

本发明的特色是以用在通过数字光处理（Digital light processing; DLP）来积层制造出 3D 陶瓷元件的创新负温感浆料成分配方为主，即将微、纳米陶瓷粉体混合于具负温感的单体成分（如 N-异丙基丙烯酰胺（N-isopropylacrylamide; NiPAAm））、相关交联剂、助交联剂、光固化引发剂与溶剂等成分形成浆料，可用在现行商用光固化 3D 打印机中，以进行 3D 陶瓷元件的制作。

一般 3D 陶瓷元件的做法为：陶瓷浆料经光固化 3D 打印成形为 3D 陶瓷生胚后，再经高温烧结致密化以获得陶瓷粗品，可再进一步用机械表面加工等工序来获得最终的 3D 陶瓷元件。

在现行的光固化 3D 打印技术中，主要分为立体光刻（Stereolithography；SLA）及数字光处理（DLP）两种技术。SLA 为激光绘制图层；而 DLP 为投影绘制图层。一般用于 SLA 及 DLP 的悬浮液（或浆料）必须满足以下需求：（1）悬浮液需具有一定的流动性来补足层层打印所造成的空洞，因此悬浮液黏度需要控制适当参数（例如一般上拉式 DLP 的光固化树脂的黏度小于 2 至 8 mPa·s）；（2）光积层打印时必须在操作条件下具有足够的固化深度，才可将对象层层推叠成形；以及（3）为了让陶瓷有良好烧结致密度，悬浮液所含的陶瓷粉末量越多越好。但是，当陶瓷粉末加入有机光固化树脂中时，粒子会使光散射，进而影响光固深度。另外，加入陶瓷粉末也会大大的增加悬浮液的黏性。故固化深度和黏度等因素都会使得 3D 打印出的陶瓷生胚的成型性差。

在打印机参数设定方面，光固化树脂单体的折射率和陶瓷颗粒间的巨大差异导致紫外线（UV）光束的穿透度小，例如在相同条件和固体含量下，含氧化锆悬浮液的固化深度比含二氧化硅悬浮液少四倍。另外，悬浮液的黏度及 DLP 光固过程中的光固深度（cure depth；Cd）也会影响打印结果。当黏度太高，会因为新固化层和料槽间的强烈分离而产生断裂或缺损，而黏度太低也不利打印成完整的部分；如果 Cd 太大，会使精确度变差，如果 Cd 太小，其机械性质会变差。另外，固化过程对曝光面积及时间相当敏感，没有调整好的话，陶瓷泥浆的光散射会让最终的几何形状加宽导致生胚过度生长。因此在初始的制造过程以低能量剂量作为固化策略，且可以减少生胚的裂缝生成。所以相较于二氧化硅（silica）和氧化铝（alumina），氧化锆 3D 打印更为复杂且困难。此外，上拉式 DLP 成型机台与下沉式 DLP 成型机台的参数也很不同。

因此，本发明是将负温感水凝胶单体分子（NiPAAm）与光固化引发剂、交联剂及溶剂搅拌至溶解后，再与陶瓷粉末搅拌 5 至 40 分钟，得到用于 3D 打印的浆料，并直接倒入料槽供光固化 3D 打印机使用。光固化 3D 打印机是采用 UV 数字投影灯泡，打印浆料经照光后固化，以面成型方式打印，由平面与平面层叠式堆叠以打印出成品；而成品精细度部分会取决于平面光源的像素大小。打印过程为数字光投影在放置于料槽内的负温感水凝胶单体分子与陶瓷粉末等所混合而成的浆料，可调整每层照光时间及打印

载台的移动速度，逐层光固堆叠成型以得到成品。

本文中的用语“一”或“一种”是用以叙述本发明的元件及成分。此术语仅为了叙述方便及给予本发明的基本观念。此叙述应被理解为包括一种或至少一种，且除非明显地另有所指，表示单数时亦包括复数。于权利要求中和“包含”一词一起使用时，该用语“一”可意为一个或超过一个。

本文中的用语“或”其意同“及/或”。

本发明提供一种制备用于光固化 3D 打印的浆料的方法，其步骤包含：将温感水凝胶的单体分子、光固化引发剂、交联剂、溶剂和陶瓷材料进行混合以得该浆料。

在一具体实施例中，该温感水凝胶的单体分子、该光固化引发剂、该交联剂和该溶剂先进行搅拌混合得混合液，该混合液再与该陶瓷材料进行混合以得该浆料。因此，该温感水凝胶的单体分子、该光固化引发剂、该交联剂会先溶于该溶剂中，形成该混合液，此时该混合液并不会形成水凝胶，即是一个溶液的状态；接着再加入该陶瓷材料于该混合液中并均匀搅拌，以让该陶瓷材料在该混合液的分散性和均匀性高，最后得黏性和固化性适中的浆料。

在另一具体实施例中，本发明的浆料的制备方法的步骤中进一步包含加入分散剂。因此，本发明的用于光固化 3D 打印技术的浆料的制备方法，其步骤可包含：将该温感水凝胶的单体分子、该光固化引发剂、该交联剂、该分散剂、该溶剂和该陶瓷材料进行搅拌混合以得该浆料。该分散剂的主要功能为促进悬浮液中的粒子分离，避免产生沉降或凝集（agglomeration）的情形，使预分散粒子能稳定分散于介质中。在一较佳具体实施例中，该分散剂包含聚乙二醇、聚(乙二醇)二丙烯酸酯（PEGDA）、2-羟乙基甲基丙烯酸酯（HEMA）、聚丙烯酸铵（ammonium polyacrylate; APA）、柠檬酸二铵（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）或其组合。因此，该温感水凝胶的单体分子、该光固化引发剂、该交联剂和该分散剂会先溶于该溶剂中，得混合液；再加入该陶瓷材料于该混合液中，以使该陶瓷材料于该混合液能均匀分散，以得较佳性质的浆料。

另外，本发明的浆料可进一步加入光吸收剂。该光吸收剂的主要功能在于可以在光固化 3D 打印过程中吸收并转移光能量。在一具体实施例中，本发明的用于光固化 3D 打

印的浆料的制备方法的步骤中进一步包含加入光吸收剂。在一较佳具体实施例中，该光吸收剂包含 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑（(2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazole）或 Tinuvin P。因此，本发明用于光固化 3D 打印的浆料的制备方法可进一步加入该分散剂及/或该光吸收剂。

在一具体实施例中，该陶瓷材料包含羟基磷灰石、磷酸三钙、高密度氧化铝、氧化锆、生物活性玻璃、碳化物陶瓷材料（如碳化硅）、氮化物陶瓷材料（如氮化硅）、硅酸铝、硼化物陶瓷材料、硅化物陶瓷材料或其组合。在另一具体实施例中，该陶瓷材料是以粉末形态呈现。在一较佳具体实施例中，该陶瓷材料是陶瓷粉末。在一更佳具体实施例中，该陶瓷粉末的尺寸为微米或纳米等级。因此，本发明中的浆料也可视为陶瓷浆料。

在一具体实施例中，该光固化 3D 打印包含立体光刻（SLA）的 3D 打印或数字光处理（DLP）的 3D 打印。在一较佳具体实施例中，该光固化 3D 打印为该数字光处理（DLP）的 3D 打印。

由于本发明的浆料的应用对象为光固化 3D 打印技术或光固化 3D 打印机，因此该浆料的固含量和黏度就相当重要。在一具体实施例中，该浆料的固含量范围为 10%至 60%。在一较佳具体实施例中，该浆料的固含量范围为 20%至 50%。在一更佳具体实施例中，该浆料的固含量范围为 25%至 40%。

在另一具体实施例中，该浆料的黏度范围为 0.01 至 45 Pa. S。在一较佳具体实施例中，该浆料的黏度范围为 0.5 至 40 Pa. S。在一更佳具体实施例中，该浆料的黏度范围为 1 至 30 mPa. S。

本发明还提供浆料，其包含温感水凝胶的单体分子、光固化引发剂、交联剂、溶剂和陶瓷材料，其中该浆料是通过将该温感水凝胶的单体分子、该光固化引发剂、该交联剂、该溶剂和该陶瓷材料进行混合而得。

在一具体实施例中，该浆料进一步包含分散剂。在一具体实施例中，该分散剂包含聚乙二醇、聚(乙二醇)二丙烯酸酯（PEGDA）、2-羟乙基甲基丙烯酸酯（HEMA）、聚丙烯酸铵（APA）、柠檬酸二铵（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）或其组合。

在另一具体实施例中，该浆料进一步包含光吸收剂。在一较佳具体实施例中，该光

吸收剂包含 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑 (2-(2-hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazole) 或 Tinuvin P。

在一具体实施例中，该浆料的固含量范围为 10%至 60%。在一较佳具体实施例中，该浆料的固含量范围为 20%至 50%。在一更佳具体实施例中，该浆料的固含量范围为 25%至 40%。

在另一具体实施例中，该浆料的黏度范围为 0.01 至 45 Pa. S。在一较佳具体实施例中，该浆料的黏度范围为 0.5 至 40 Pa. S。在一更佳具体实施例中，该浆料的黏度范围为 1 至 30 Pa. S。

本发明进一步提供一种制造光固化 3D 打印物品的方法，其步骤包含：(a) 制备浆料，其中该浆料是通过将温感水凝胶的单体分子、光固化引发剂、交联剂、溶剂和陶瓷材料进行混合而得；(b) 使用光固化 3D 打印机，其以该浆料为原料进行 3D 打印程序以得到 3D 打印物品的生胚；(c) 将 (b) 步骤所打印出的该 3D 打印物品的生胚用油进行包覆；以及 (d) 对 (c) 步骤所得的用油包覆后的该 3D 打印物品的生胚进行加热烧结，以得到该 3D 打印物品。

在一具体实施例中，该 (a) 步骤中的该浆料的制法进一步细分为先将该温感水凝胶的单体分子、该光固化引发剂、该交联剂和该溶剂进行搅拌混合得混合液后，该混合液再与该陶瓷材料进行混合以得该浆料。

如本文所用的术语“温感水凝胶 (thermosensitive hydrogel)”是指本发明的聚合物或单体分子，具有流体-胶体温度感应可逆性相变化；故该聚合物或该单体分子处于特定温度范围时，会形成果冻状或凝胶状的产物，即温感水凝胶。在一具体实施例中，该温感水凝胶为负温感水凝胶。在一较佳的具体实施例中，该温感水凝胶的单体分子为负温感水凝胶的单体分子。一般来说，该负温感水凝胶的温度反应范围为 30 至 50℃。

在另一具体实施例中，该温感水凝胶的单体分子包含 N-异丙基丙烯酰胺 (NiPAAm)、N,N-二甲基丙烯酰胺 (N,N-Dimethylacrylamide)、N-乙基甲基丙烯酰胺 (N-ethylmethacrylamide)、甲基乙烯醚 (methyl vinyl ether)、2-乙基己基乙烯醚 (2-ethylhexyl vinyl ether)、N-乙烯基己内酰胺 (N-vinylcaprolactam)、聚(有机膦氮烯) (poly (organo phosphazene))、N-异丙基丙烯酰胺-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)、丙烯酸异冰片酯 (isobornyl acrylate; IBOA)、2-羟乙基丙烯酸酯 (2-hydroxyethyl acrylate; HEA)、2-羟乙基甲基丙烯酸酯 (2-hydroxyethyl methacrylate; HEMA)、2-苯氧基乙基丙烯酸酯 (2-phenoxyethyl acrylate; PHEA)、丙烯酸异十酯 (isodecyl acrylate; IDA)、丙烯酸 (Acrylic acid)、二氟二苯甲酮 (difluorobenzophenone)、丙烯酰胺 (Acrylamide)、四(乙二醇)二丙烯酸酯 (Tetra(ethylene glycol) diacrylate) 或其组合。

在另一具体实施例中,该负温感水凝胶的单体分子包含 N-异丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、甲基乙烯醚、2-乙基己基乙烯醚、N-乙基己内酰胺、聚(有机磷氮烯)、N-异丙基丙烯酰胺-共聚-甲基丙烯酸或其组合。

如本文所用的术语“光固化引发剂”是指能接受或吸收外界能量后本身发生化学变化,分解为自由基或阳离子等,从而引发聚合反应的化合物。本发明中的光固化引发剂的吸收波长包含但不限于 350 nm 至 420 nm。在一具体实施例中,该光固化引发剂的种类包含游离基型光固化引发剂或阳离子型光固化引发剂。该游离基型光固化引发剂包含但不限于丙烯酸或不饱和聚酯;该阳离子型光固化引发剂包含但不限于环氧、氧杂环丁烷或乙烯醚。在另一具体实施例中,该光固化引发剂包含但不限于 Lucirin TPO、IRGACURE 819、I2959、Darocur 1173、Irgacure 651、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐 (2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] Dihydrochloride)、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧化膦 (Phenylbis (2,4,6-trimethyl-benzoyl)phosphine Oxide)、UV6992、Cyracure UVI-6990、IC-250 或 HCPK。此外,该光固化引发剂的添加量为该浆料的重量百分比 0.5 至 5%。

本文中的交联剂无特别限制,只要其能与该温感水凝胶的单体分子上的官能团反应以引发交联作用即可。在一具体实施例中,该交联剂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'-亚甲基双(丙烯酰胺) (N,N'-Methylenebis (acrylamide)) 或其组合。

如本文所用的术语“溶剂”是一种可以溶解固体、液体或气体溶质的液体,继而成

为溶液。在一具体实施例中，该溶剂包含水溶剂或有机溶剂。如本文所用的术语“有机溶剂”是指一类由有机物为介质的溶剂。有机溶剂是能溶解一些不溶于水的物质，其包含多类物质，例如链烷烃、烯烃、醇、醛、胺、酯、醚、酮、芳香烃、氢化烃、萜烯烃、卤代烃、杂环化物、含氮化合物及含硫化合物等等。在一具体实施例中，该有机溶剂包含醇类。在一较佳具体实施例中，该有机溶剂包含甲醇、乙醇、异丙醇、1,5-戊二醇或苯甲醇。在一更佳具体实施例中，该有机溶剂为乙醇。

在一具体实施例中，该（a）步骤中的该浆料的制法进一步包含加入分散剂。因此，该（a）步骤中的该浆料是通过将该温感水凝胶的单体分子、该光固化引发剂、该交联剂、该分散剂、该溶剂和该陶瓷材料进行混合而得。在另一具体实施例中，该分散剂包含聚乙二醇、聚(乙二醇)二丙烯酸酯（PEGDA）、2-羟乙基甲基丙烯酸酯（HEMA）、聚丙烯酸铵（APA）、柠檬酸二铵（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）或其组合。

在另一具体实施例中，该（a）步骤中的该浆料的制法进一步包含加入光吸收剂。因此，该（a）步骤中的该浆料是通过将该温感水凝胶的单体分子、该光固化引发剂、该交联剂、该光吸收剂、该溶剂和该陶瓷材料进行混合而得。在一具体实施例中，该光吸收剂包含 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑（(2-(2-hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazole）或 Tinuvin P。因此，本发明的制造光固化 3D 打印物品的方法中的（a）步骤可以进一步添加该分散剂及/或该光吸收剂于该浆料中。

在另一具体实施例中，该陶瓷材料包含羟基磷灰石、磷酸三钙、高密度氧化铝、氧化锆、生物活性玻璃、碳化物陶瓷材料、氮化物陶瓷材料、硅酸铝、硼化物陶瓷材料、硅化物陶瓷材料或其组合。在一具体实施例中，该陶瓷材料是以粉末形态呈现。在一较佳具体实施例中，该陶瓷材料是陶瓷粉末。

在一具体实施例中，该浆料的固含量范围为 10%至 60%。在一较佳具体实施例中，该浆料的固含量范围为 20%至 50%。在一更佳具体实施例中，该浆料的固含量范围为 25%至 40%。

在另一具体实施例中，该浆料的黏度范围为 0.01 至 45 Pa. S。在一较佳具体实施例中，该浆料的黏度范围为 0.5 至 40 Pa. S。在一更佳具体实施例中，该浆料的黏度范围

为 1 至 30 Pa. S。

如本文所用的术语“光固化 3D 打印”、“光固化 3D 打印技术”或“光固化 3D 打印机”是指一种于浆料槽内倒入浆料并将打印平台浸泡其中，再以 UV 激光或数字光投影器在打印平台上照射光束，受到照射的浆料会硬化成型，藉由打印平台从浆料槽中升起来层层堆叠成型以得成品的技术或机器。光固化 3D 打印包含立体光刻（SLA）和数字光处理（DLP）两种打印技术。SLA 技术使用两个马达，称为电流计或振镜（一个在 X 轴，一个在 Y 轴）来快速瞄准光束穿过打印区域，固化浆料随之生成，这个过程是先将对象切层，成为大量的点和线，来作为振镜反射激光的坐标路径。DLP 使用数字投影屏幕来闪烁每一层的单一图像，为投影图像是数字画面，每层图像由正方形像素组成，形成每一层的矩形方块，称为像素；故成品的精细度会取决于平面光源的像素大小。在一具体实施例中，该光固化 3D 打印机包含立体光刻（SLA）的光固化 3D 打印机或数字光处理（DLP）的光固化 3D 打印机。在一较佳具体实施例中，该光固化 3D 打印机为该数字光处理（DLP）的光固化 3D 打印机。因此，在该光固化 3D 打印机进行 3D 打印程序中，该浆料经紫外线照射而固化，并进一步通过一层层的光固化后的浆料来堆叠成型以得到该 3D 打印物品的生胚。

本发明可依据 3D 打印物品的设计档案，通过该光固化 3D 打印机进行 3D 打印程序，以打印出该 3D 打印物品的生胚。在一具体实施例中，该 3D 打印物品的生胚为具有几何形状的物体。因此，所打印出来的该 3D 打印物品的生胚进一步以油包覆，再进行加热烧结，才能得到最后成品的 3D 打印物品。

在一具体实施例中，该油包含聚二醇、硅油、氟化油、磷酸酯、聚醚、石蜡、十二烷基醇、橄榄油、大豆油、烃矿物油、液体石蜡或合成烃。在一较佳具体实施例中，该油包含硅油。在另一具体实施例中，该油的包覆方式包含该油全部或部分包覆该 3D 打印物品的生胚。在一较佳具体实施例中，该油的包覆方式包含该油全部包覆该 3D 打印物品的生胚。因此，本发明所滴入的油可高于或低于该 3D 打印物品的生胚。

本发明的加热烧结方式可以是将被油包覆的该 3D 打印物品的生胚放入高温炉中进行烧结，烧结温度大约为 800℃至 1600℃，较佳为 900℃至 1400℃，更佳为 1000℃至 1300℃。在一具体实施例中，烧结时间为 1 至 8 小时，较佳为 3 至 6 小时。该 3D 打印

物品的生胚经烧结后，才会得该 3D 打印物品。

由于本发明的浆料是一种陶瓷浆料；因此，本发明基于该陶瓷浆料且通过光固化 3D 打印所获得的成品，其为一种 3D 陶瓷物品或 3D 陶瓷元件。而本发明的主要应用在生物医学领域上，例如制作牙齿模型或骨骼形状的植入物等；因此，本发明的 3D 陶瓷物品或 3D 陶瓷元件也可称为 3D 生物陶瓷物品或 3D 生物陶瓷元件。

本发明的陶瓷浆料是针对光固化 3D 打印机所设计，故陶瓷浆料的黏性较低，且下沉式 DLP 与上拉式 DLP 的黏性要求也会不同；同时，陶瓷粉末的分散的均匀性要求高。在光固化 3D 打印过程中，光源扫描浆料并同步进行每一层的光固化积层制造，而经调整的浆料经固化后成型的结构可容易复杂孔隙通道，表面的精致度高。因此，通过本发明所制备出的浆料，经光固化 3D 打印出 3D 陶瓷元件的成品，其精细度较精巧、可有互穿型结构及侧边孔洞、几何形状的复杂度高且成品表面光滑，较少有堆叠纹路。此外，本发明所设计的陶瓷元件可以是小物品或是大物品，因为若浆料固含量高于 40-55 体积百分比（vol%），烧结收缩率小于 15%，就可适合打印尺寸较大的物品（> $\phi 5 \times 10$ cm）。

附图说明

图 1 为各种形状的 3D 生物陶瓷元件的成品，其是通过光固化 3D 打印技术以控制该 3D 生物陶瓷元件的几何形状，如孔洞大小、间距和图案。

图 2 为在含硅油和不含硅油的情况下，生物陶瓷生胚经烧结后的收缩情况。

图 3 为以不同油种包覆光固化 3D 打印出的生物陶瓷生胚的收缩率比较。

图 4 为在不同陶瓷粉末比例条件下，光固化 3D 打印出的生物陶瓷经烧结后的 X 光绕射（X-Ray Diffraction; XRD）图谱。

图 5 为光固化 3D 打印出的生物陶瓷的抗压强度。

图 6 为光固化 3D 打印出的生物陶瓷的细胞毒性测试。

图 7 为浆料中生物陶瓷粉末的分散性结果。

图 8 为在不同打印设定下，上拉式光固化 3D 打印所制出的生物陶瓷生胚。

图 9 为光固化 3D 打印所制出的牙齿模型。

图 10 为光固化 3D 打印所制出的氧化锆生胚分别放入混和硅油、双蒸水（DDW）及无水酒精的溶液中（上述三种溶液均隔水加热 100℃，1 小时）的排水收缩测试的结果。

图 11 为不同固含量的浆料的黏度对剪切速率的测试结果。

具体实施方式

下述范例具非局限性，且仅代表本发明的数个方面及特性。

实施例 1

将 70~90 g 负温感水凝胶的单体分子 N-异丙基丙烯酰胺（NiPAAm）添加 3~7g 聚胺基甲酸乙酯（Polyurethane）（交联剂）及 1~3g 光引发剂（苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧化膦（Phenylbis (2,4,6-trimethyl-benzoyl)phosphine Oxide），UV 吸收波长为 405 nm）再加入 100 ml 无水酒精，搅拌均匀；而后与羟基磷灰石（Hydroxyapatite; HAp）/磷酸三钙（ β -tricalcium phosphate; β -TCP）陶瓷粉末均匀混和，两种陶瓷粉末比例可由 0:100 至 100: 0，得可光固化打印的浆料。相关光固化 3D 打印用的浆料的成分及光固化 3D 打印机的条件参数如表 1 所示。

表 1、光固化 3D 打印用的浆料的成分及光固化 3D 打印机的条件参数

有机溶剂 (mL)	单体分子 (NiPAAm) (g)	交联剂 (g)	光固化 引发剂 (g)	底层设定					一般层设定			
				底层 层数	切层 厚度 (μ m)	固化 时间 (s)	每层拔 模高度 (mm)	Z 轴移动 速度 (μ m /s)	切层 厚度 (μ m)	固化 时间 (s)	每层拔 模高度 (mm)	Z 轴移动 速度 (μ m /s)
100	70~90	3~7	1~3	6	50	60	6	1000	50	11	4	1000

将 3D 模型图文件输入进该光固化 3D 打印机，并进行数字光处理（DLP）的 3D 打印时，通过紫外线（UV）模块的设定及相关照射时间使得浆料固化成型为生物陶瓷生胚。DLP 打印后所得到的生物陶瓷生胚滴硅油包覆，送至高温炉中以 1150 至 1250℃ 的温度进行烧结，以得到 3D 生物陶瓷元件的成品。3D 模型图文件及烧结后的成品结果，如图 1 所示。

测试 3 组磷酸三钙的生物陶瓷的视密度与视孔隙率。视密度定义为包含待测物内的封闭孔隙所得的密度，而视孔隙率是指孔隙的体积与材料总体积的比。3 组样本经阿基

米得法量测视密度与视孔隙率，三组磷酸三钙的生物陶瓷（n=3）的平均视密度为 2.978g/cm^3 ，平均视孔隙率为 43.19%（表 2），视孔隙率基本上也可经由 3D 模型图文件的设计来调整。

表 2、磷酸三钙的生物陶瓷的视密度与视孔隙率

	样本 1	样本 2	样本 3
视密度	2.978g/cm^3	2.980g/cm^3	2.977g/cm^3
视孔隙率	43.98%	40.72%	44.87%

此外，比较含硅油包覆与不含硅油包覆的生物陶瓷生胚经烧结后的收缩率的差异。图 2 显示含硅油后，生物陶瓷的烧结收缩率明显大许多，表示生物陶瓷经烧结后的致密化程度也较高，机械性能可具有较佳的结果。表 3 显示含硅油与不含硅油的生物陶瓷生胚经烧结后的收缩率。

表 3、含硅油与不含硅油的生物陶瓷生胚经烧结后的收缩率

	烧结前		烧结后		收缩率（%）	
	直径	高度	直径	高度	直径	高度
含硅油	11.5 mm	7 mm	6 mm	3 mm	39%	50%
不含油	10 mm	5 mm	8 mm	3 mm	20%	45%

进一步比较用不同油种来包覆生物陶瓷生胚，其烧结后的收缩率的结果（如图 3），可知含油的生物陶瓷生胚的样本在直径的收缩率均大于未含油包覆的生物陶瓷生胚的样本，其中硅油在直径与高度表现最大的收缩率。表 4 为用不同油种包覆的生物陶瓷生胚经烧结后的收缩率。

表 4、用不同油种包覆的生物陶瓷生胚经烧结后的收缩率

	烧结前		烧结后		收缩率 (%)	
	直径	高度	直径	高度	直径	高度
不含油	11.96 mm	9.46 mm	10.19 mm	6.66 mm	15%	30%
含硅油	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%
棕榈油	12.04 mm	8.58 mm	9.42 mm	6.51 mm	22%	24%
石蜡	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%

使用 X 光衍射分析生物陶瓷的相结构, 因为生物陶瓷在高温烧结后, 成分内的 HAp 会分解为 TCP, 因此根据打印材料制备时所添加的 β -TCP/HAp 粉末比例的不同, 最终可得的两相陶瓷比例也不同 (图 4)。

测试 3 组生物陶瓷的抗压强度, 3 组生物陶瓷的样本大小: 平均直径为 8.30 mm, 平均高度为 5.65 mm, 平均断裂强度为 567.48 ± 19 , 牛顿力 (N) 为 57.87 kgf, 平均杨式模数 (Young's Modulus) 为 1870.36 ± 613.05 MPa (图 5), 抗压强度 (compressive strength) 经计算 ($\sigma = F/A = 567.48 \text{ N} / 13.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 = 42.03 \text{ N/m}^2 = 42.03 \times 10^6 \text{ Pa} = 42.03 \text{ MPa}$, $A = \text{支架平均半径} (2.07 \text{ mm})^2 \times 3.1416 = 13.46 \text{ mm}^2 = 1.35 \times 10^{-5} \text{ m}^2$) 为 42.03 MPa。表 5 为 3 组生物型陶瓷的样本的断裂强度和杨式模数的平均值。

表 5、生物型陶瓷的样本的断裂强度和杨式模数的平均值

样本	断裂强度	杨式模数
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

生物陶瓷的化学成分分析由扫描式电子显微镜配合使用的能量散射光谱仪 (Energy Dispersive Spectrometer; EDS) 分析技术, 检测生物陶瓷的元素成分, 测得钙磷比例 (Ca/P) 为 1.23 至 1.41, 且硅 (Si) 含量小于 3.0。该生物陶瓷的重金属元素分析结果如表 6 所示, 元素砷 (As)、镉 (Cd) 及铅 (Pb) 皆未超过标准规范, 汞 (Hg) 则未检出。表 7

为生物陶瓷的化学成分分析。

表 6、生物陶瓷的重金属元素分析

元素	铈 As	镉 Cd	汞 Hg	铅 Pb
ppm	0.061	0.009	未检出	0.0594

表 7、生物陶瓷的化学成分分析。

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
总共	100.00	

O: 氧; K: 钾; Si: 硅; P: 磷; Ca: 钙

进一步评估生物陶瓷是否对于小鼠纤维母细胞 (3T3 cell) 具有细胞毒性。细胞毒性分析是使用细胞存活率分析 (MTT assay) 去测试细胞存活率 (cell viability)，即以 3T3 细胞株与材料萃取液共同培养 24 与 48 小时后，分析 MTT 的数值。实验组结果与空白对照组 (blank control)、阳性对照组 (positive control)、阴性对照组 (negative control) 进行比对，进行细胞存活性测试分析。以 570 nm 测得的吸光值实验结果发现，第 24 小时的观察，阳性对照组较阴性对照组减少 76.6%，实验组较阴性对照组 (Al_2O_3) 增加 19.5%，进一步观察 48 小时的 MTT 数值结果显示，阳性对照组较阴性对照组减少 92.3%，实验组与阴性对照组无显著差异，综合以上 MTT 定量测试结果与阴性对照组相比未减少超过 30% 的标准，证实生物陶瓷不具有细胞毒性 (图 6)。

实施例 2

因为氧化锆密度 = 6 g/cm^3 ；折射率 = $n_{20/D} \sim 2.2$ ，是较不容易进行光固化 3D 成型的陶瓷材料。故本发明希望以负温感水凝胶的单体分子与纳米级钇安定氧化锆 (Yttria-stabilized zirconia, YSZ) 混和，来开发出均匀、黏度适当且附载量高的氧化锆悬浮液，

以适当的 DLP 的 3D 打印条件（固化深度、单层曝光时间）固化成型，在生胚烧结时能因材料特性进行排水收缩，且不会产生裂缝及缺陷的陶瓷元件，使成品达到致密高机械强度。

光固化陶瓷浆料制作

本发明选用材料如下：

3%氧化钇安定的氧化锆（3YSZ；厂牌：HSY-3F-J）：在进行实验前放入 60℃烘箱烘干，防止水气被吸附在氧化锆表面；

溶剂：酒精；

分散剂：2-羟乙基甲基丙烯酸酯（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）；

负温感水凝胶的单体分子：NiPAAm；

交联剂：聚胺基甲酸乙酯丙烯酸酯寡聚物（polyurethane acrylate oligomer）（PU2；做法为：聚乙二醇（Polyethylene glycol；PEG）+异佛尔酮二异氰酸酯（Isophorone diisocyanate（IPDI））+HEMA）；和

光固化引发剂：苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧化膦（Phenylbis (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine Oxide）。

将负温感水凝胶的单体分子、酒精、分散剂、交联剂、光固化引发剂（对 NiPAAm 重量的 3%）依比例均匀混和后，逐量加入氧化锆，置入超声波浴 20 钟后用均质机搅拌 5 分钟，以得光固化陶瓷浆料。

在进行分散性实验时，本发明所使用的光固化陶瓷浆料的做法如下：

酒精：NiPAAm=10：9；和酒精：PU2=10：0.64。10ml 酒精溶液、9g NiPAAm、3%光固化引发剂和 0.64g PU2 均匀混和后，分别加入对氧化锆的量为 1%、3%、5%、10%的 HEMA，搅拌均匀后加入 1g 3YSZ，置入超声波浴震荡 20 分钟，均质机搅拌 5 分钟（第一阶 3 分钟+第二阶 1.5 分钟+第三阶 0.5 分钟）后静置观察。

DLP 的 3D 打印机的设定如下：

405 nm 的波长作为 3D 打印机的光源，单层固化时间为 10 秒、固化深度分别设定 50 μm 、58 μm 进行比较，3D 模型由 Tinkercad 设计直径 16 mm，高度为 0.5 mm 的圆。

实验结果

首先将 10% HEMA 分散剂、酒精和氧化锆粉末（HSY-3F-J；DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD.）均匀混合。颗粒聚集大小不仅受分散剂种类影响，也会因为量的多寡而改变，例如分散剂的量少，不是所有粒子表面均吸附分散剂时，会因为彼此间的凡德瓦力造成凝聚，但分散剂浓度过多时，粒径会因为“胶束形成效应”而变大，且会造成悬浮液黏度增加，不利于光固化过程，因此找到适当的比例相当重要。

首先将酒精与不同比例的 HEMA 分散剂进行混和，再加入氧化锆，通过超声波震荡 20 分钟后，均质机搅磨 5 分钟，静置 20 分钟后，可观察到 5% 的分散剂效果最好，10% 次好（图 7）。接下来继续用磁石搅拌，加入 NiPAAm 及 PU2 后均匀混和，发现有不同的结果，10% HEMA 分散剂在静置 30 分钟后分散效果最好，后依序为 5%、1% 及 3%。因此以 10% 及 5% 的比例，量放大测试。

将 30 mL 酒精、10% 及 5% HEMA 分散剂、3 g 氧化锆、27g NiPAAm 及 1.92 mL 的 PU2、3%（0.81 g）光引发剂进行混和，5% 分散剂自加入 10 g NiPAAm 后有沉淀的现象发生，而 10% 没有，因此以 10% 分散剂进行光固化 3D 打印。

HEMA 分散剂的类型会大大的改变悬浮液的黏度，后续也有测试 15%、20%、25% 及 30% 比例的分散剂，结果显示为 20% 悬浮效果较 10% 的好且 25%、30% 与 20% 的悬浮效果相当，但是增加 HEMA 的量的同时，陶瓷浆料的黏度也跟着提升，因此为了增加悬浮液的负载同时保持陶瓷浆料的适当黏度。

本发明也测试 DLP 的 3D 打印机在不同固化深度对生物陶瓷生胚的影响。本发明设定 3D 打印机的单层固化时间皆为 10s，分别以固化深度为 50 μm 、58 μm 进行比较。如图 8 所示，左侧生胚表面有不规则突出，可能是光散射所导致，如果再增加打印厚度的话，则无法成形；右侧光固化成型较好。图 9 为以此参数进行打印的牙齿模型结果。

本发明进一步进行排水收缩测试。本发明的排水收缩测试是指分别将直径为 16 mm 的氧化锆生胚置入混和硅油、双蒸水（DDW）及无水酒精中，并加热至 100 $^{\circ}\text{C}$ ，1 小时后取出观察。可观察到浸入混和硅油的生胚直径缩小成 15 mm；浸入双蒸水加热的生胚

仍维持 16 mm；浸入无水酒精中的生胚变大为 23 mm。由上述实验结果可知浸泡混和硅油有助于负温感水凝胶的排水收缩的能力（图 10）。本发明已有证明调整光固化陶瓷浆料的比例于适合的 DLP 光固化打印条件，该陶瓷浆料具有 3D 结构成型的可能性。以低固含量的陶瓷生胚进行排水收缩测试，证明加入 NiPAAm 并浸泡混和硅油仍可展现排水收缩的能力。因此，本发明的浆料可用在下沉式光固化 3D 打印机上，即高固含量的氧化锆浆料（> 30~55 vol%）也能用在光固化 3D 打印机上来进行陶瓷元件的积层打印。

实施例 3

本发明分别以 100%羟基磷灰石（HAp）及 100%磷酸三钙（ β -TCP）的不同固含量的浆料进行 3D 打印的烧结测试。该烧结测试的结果显示若浆料的固含量太低，所打印出的物品在烧结过程中容易产生空洞；反之，固含量过高会使材料过重，在光固化 3D 打印的过程中不易成型。使用不同固含量的羟基磷灰石和磷酸三钙的浆料所打印的成品的可打印及烧结的良率如表 8 及表 9。因此，成分为 100%羟基磷灰石的浆料的用于光固化 3D 打印的固含量较佳为 20 至 27%，而 100%磷酸三钙的浆料的用于光固化 3D 打印的固含量为 32.8 至 39.4%。

表 8、不同固含量的羟基磷灰石的浆料的可打印及烧结的成品良率测试

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

表 9、不同固含量的磷酸三钙的浆料的可打印及烧结的成品良率测试

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

光固化所需材料特性需呈现剪切稀化特性，以固含量 50%、35%及 20%的浆料使用流变仪进行黏度测试。在剪切速率 1 至 200s⁻¹ 的范围内，固含量 50%、35%及 20%的浆料的最大黏度分别为 38.6 Pa.s、10.25 Pa.s 及 1.12 Pa.s（图 11）。用于打印的浆料的黏度会随着剪切速率或剪切应力增加而减小，证实其具有剪切稀化的特性；这是因为高分子

在低流速时会互相缠结，黏度较大，当流速变大时，因为剪切应力作用会打乱高分子链状结构，减少了缠绕现象使黏度降低；且由此实验可知增加固含量时，虽然黏度增加但仍呈现剪切稀化特性，故证实增加固含量不影响固化能力。在此实施例中，适合光固化3D打印的浆料的黏度范围为 1.12 至 38.6 Pa.s。

上述实施例仅为例示性说明本发明的功效，并阐述本发明的技术特征，而非用于限制本发明的保护范畴。任何本领技术人员在不违背本发明的技术原理及精神下，可轻易完成改变或安排，均属本发明所要求保护的范畴。因此，本发明的权利保护范围如后附权利要求所列。

权利要求

1. 一种制备用于光固化 3D 打印的浆料的方法，其步骤包含：将温感水凝胶的单体分子、光固化引发剂、交联剂、溶剂和陶瓷材料进行混合以得该浆料。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述温感水凝胶的单体分子包含：N-异丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、甲基乙烯醚、2-乙基己基乙烯醚、N-乙烯基己内酰胺、聚(有机膦氮烯)、N-异丙基丙烯酰胺-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、丙烯酸异冰片酯、2-羟乙基丙烯酸酯、2-羟乙基甲基丙烯酸酯、2-苯氧基乙基丙烯酸酯、丙烯酸异十酯、丙烯酸、二氟二苯甲酮、丙烯酰胺、四(乙二醇)二丙烯酸酯或其组合。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述溶剂包含水溶剂或有机溶剂。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述陶瓷材料包含羟基磷灰石、磷酸三钙、高密度氧化铝、氧化锆、生物活性玻璃、碳化物陶瓷材料、氮化物陶瓷材料、硅酸铝、硼化物陶瓷材料、硅化物陶瓷材料或其组合。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其进一步包含加入分散剂。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其进一步包含加入光吸收剂。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述浆料的固含量范围为 10%至 60%。
8. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述浆料的黏度范围为 0.01 至 45 Pa·S。
9. 一种浆料，其通过权利要求 1 所述的方法制得。
10. 一种制造光固化 3D 打印物品的方法，其步骤包含：(a) 制备浆料，其中所述浆料是通过将温感水凝胶的单体分子、光固化引发剂、交联剂、溶剂和陶瓷材料进行混合而得；(b) 使用光固化 3D 打印机，其以所述浆料为原料进行 3D 打印程序以得到 3D 打印物品的生胚；(c) 将 (b) 步骤所打印出的所述 3D 打印物品的生胚用油进行包覆；以及 (d) 对 (c) 步骤所得的用油包覆后的该 3D 打印物品的生胚进行加热烧结，以得到所述 3D 打印物品。
11. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述温感水凝胶的单体分子包含：N-异丙基丙烯酰胺

胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、甲基乙烯醚、2-乙基己基乙烯醚、N-乙烯基己内酰胺、聚(有机磷氮烯)、N-异丙基丙烯酰胺-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、丙烯酸异冰片酯、2-羟乙基丙烯酸酯、2-羟乙基甲基丙烯酸酯、2-苯氧基乙基丙烯酸酯、丙烯酸异十酯、丙烯酸、二氟二苯甲酮、丙烯酰胺、四(乙二醇)二丙烯酸酯或其组合。

12. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述溶剂包含水溶剂或有机溶剂。

13. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述陶瓷材料包含羟基磷灰石、磷酸三钙、高密度氧化铝、氧化锆、生物活性玻璃、碳化物陶瓷材料、氮化物陶瓷材料、硅酸铝、硼化物陶瓷材料、硅化物陶瓷材料或其组合。

14. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述油包含聚二醇、硅油、氟化油、磷酸酯、聚醚、石蜡、十二烷基醇、橄榄油、大豆油、烃矿物油、液体石蜡或合成烃。

15. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述浆料的固含量范围为 10%至 60%。

16. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述浆料的黏度范围为 0.01 至 45 Pa·S。

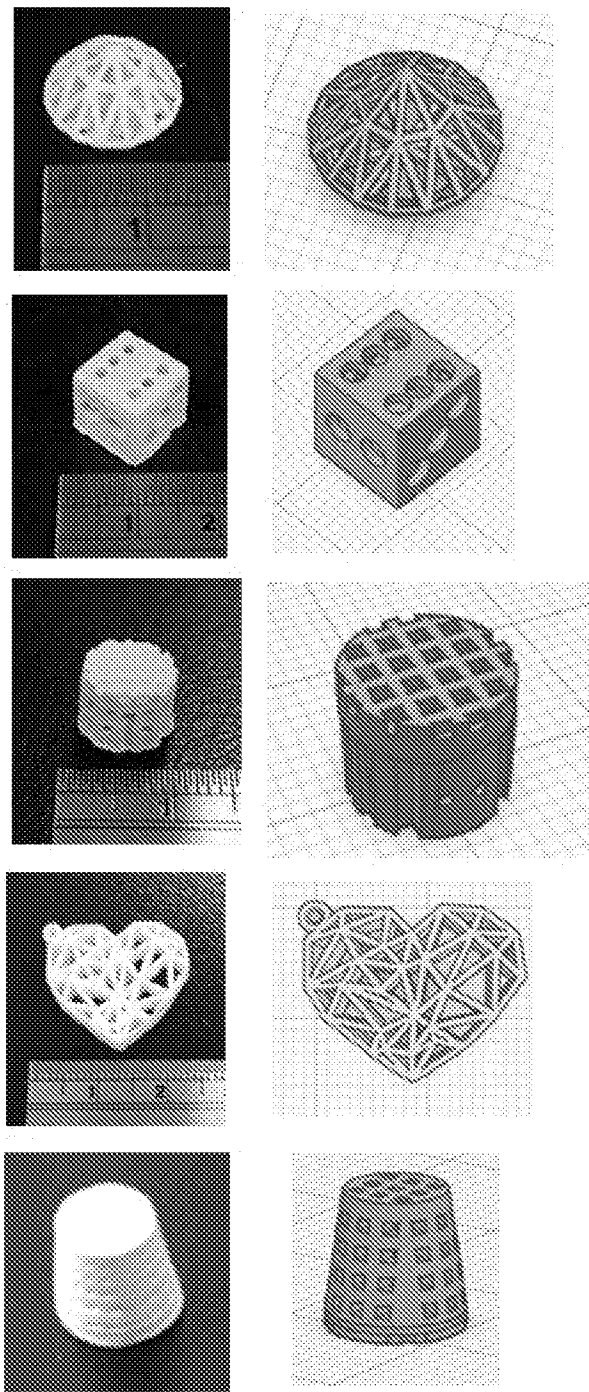


图 1

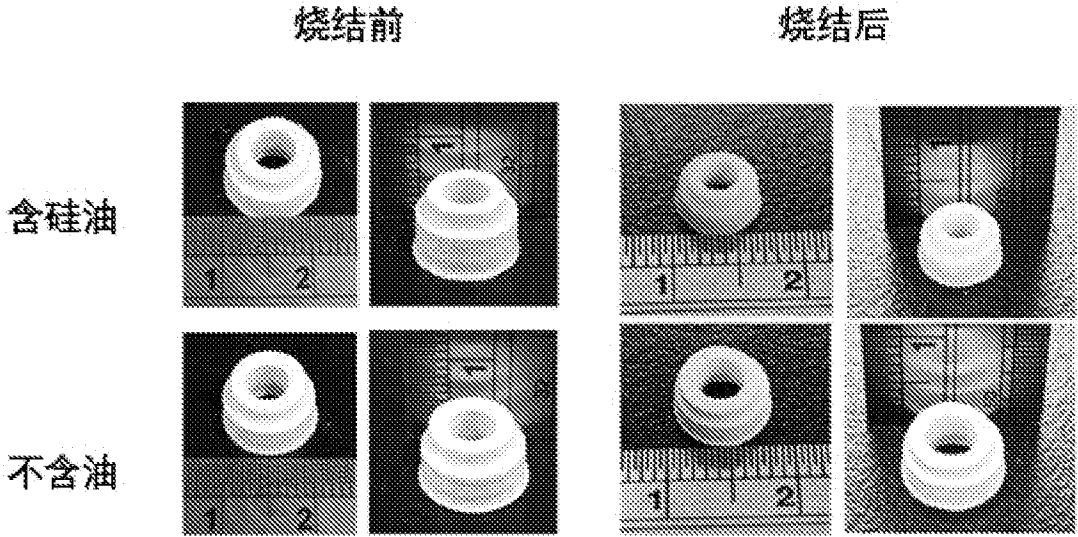


图 2

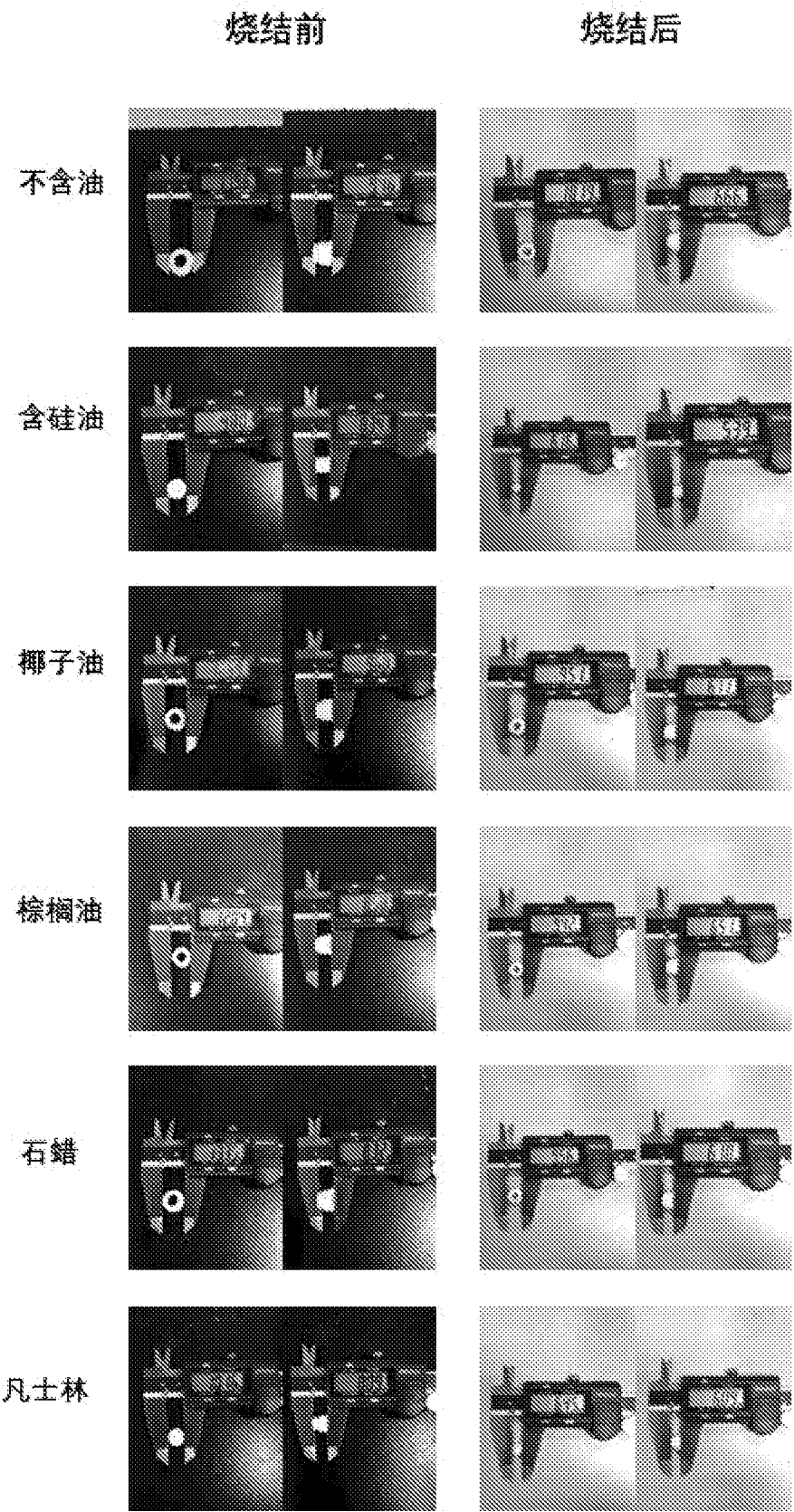


图 3

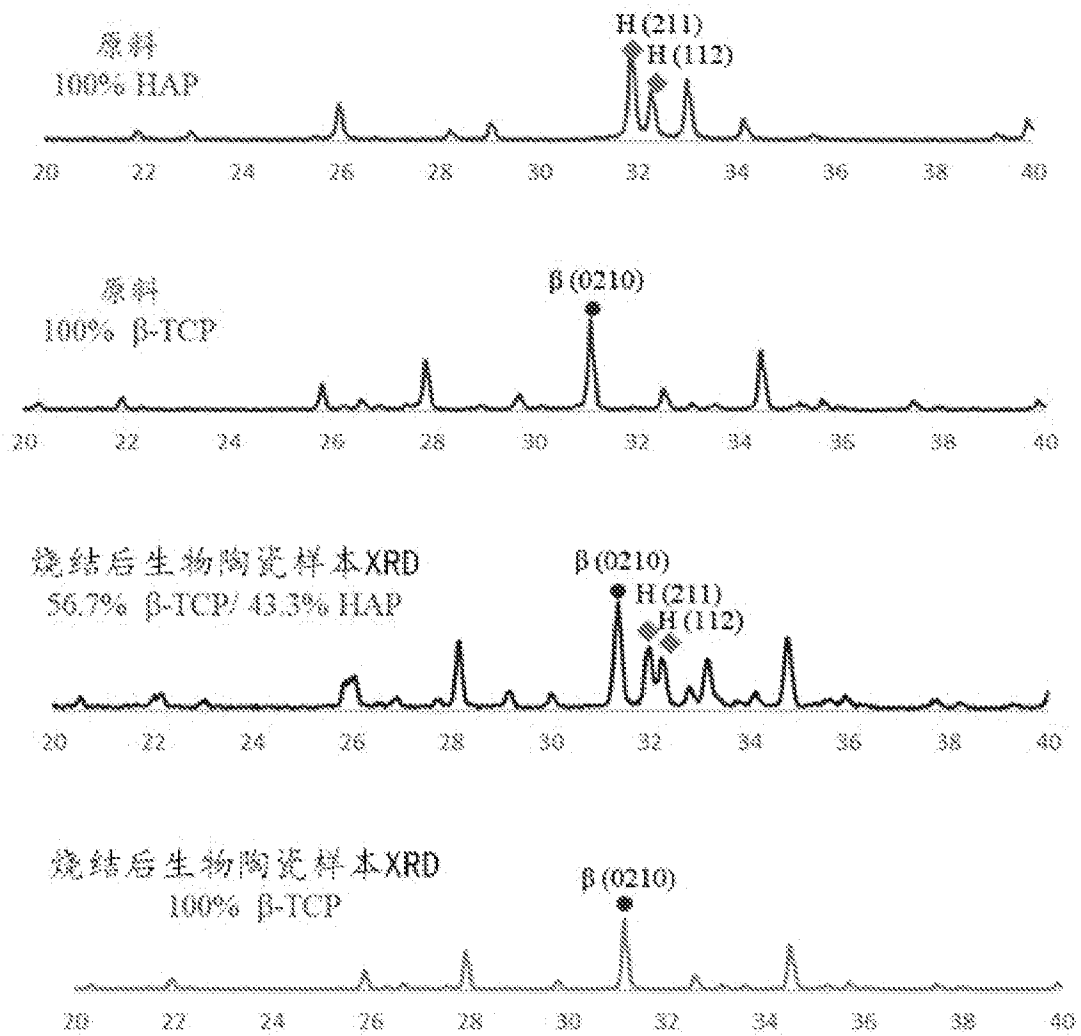


图 4

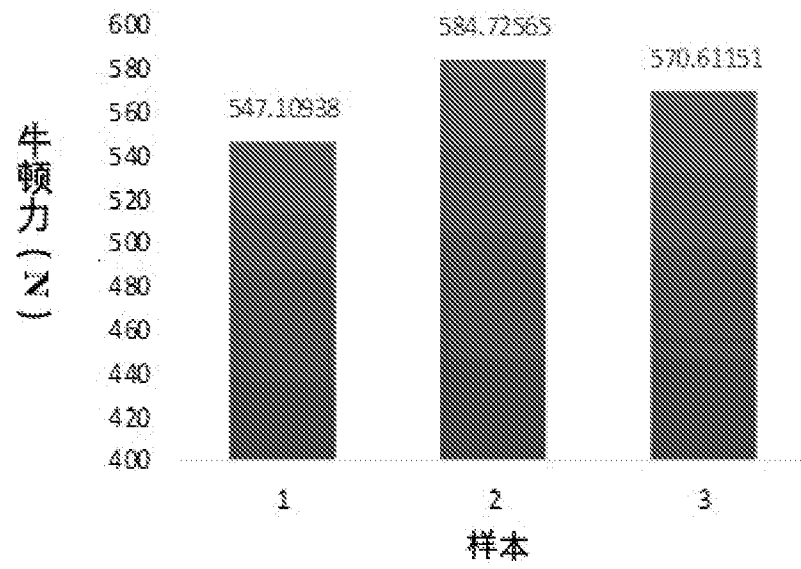


图 5

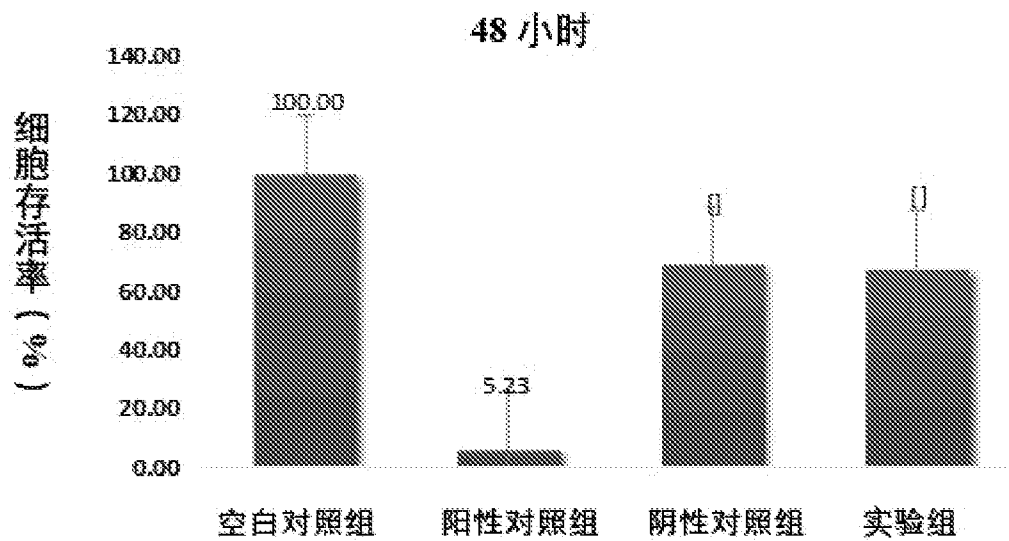
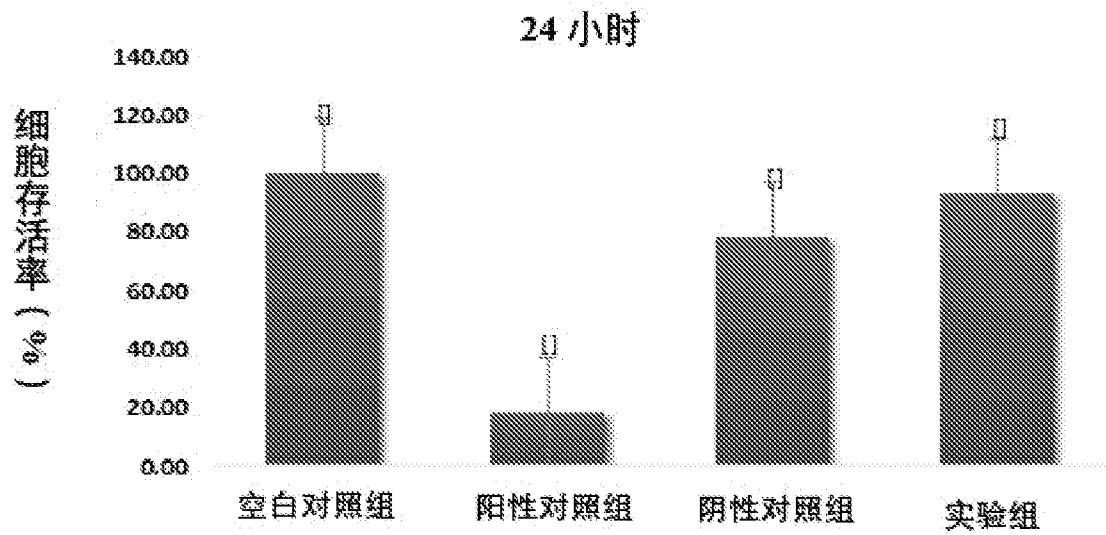


图 6

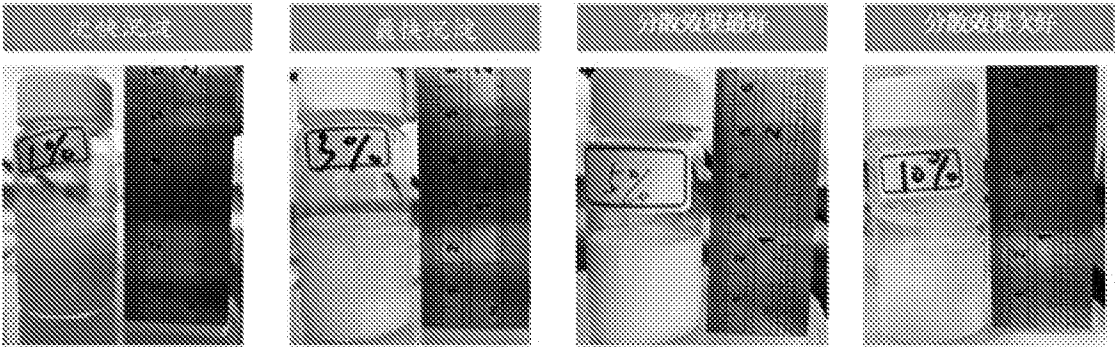
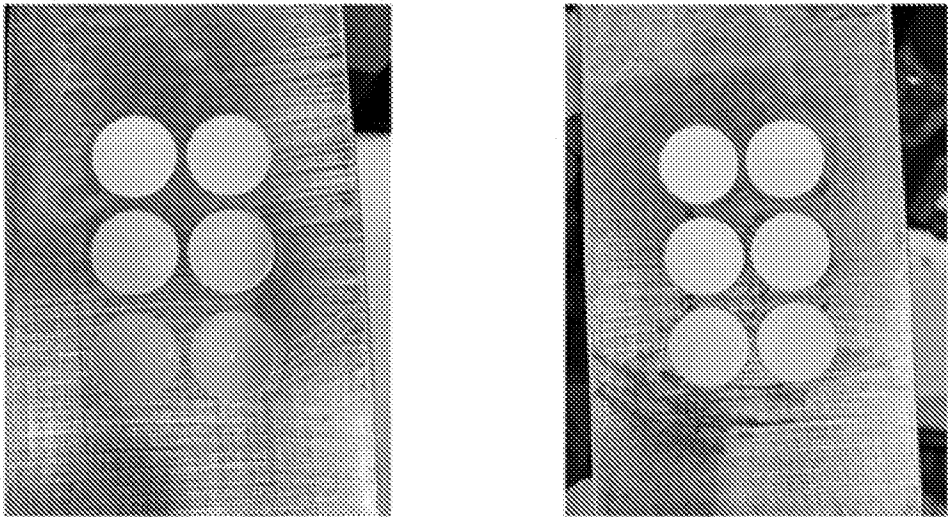


图 7

生物陶瓷生胚



50 μ M

58 μ M

图 8

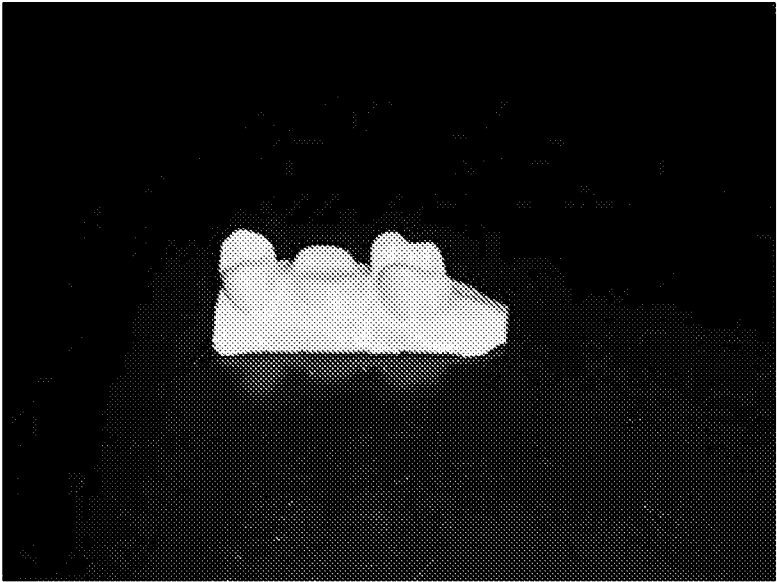


图 9

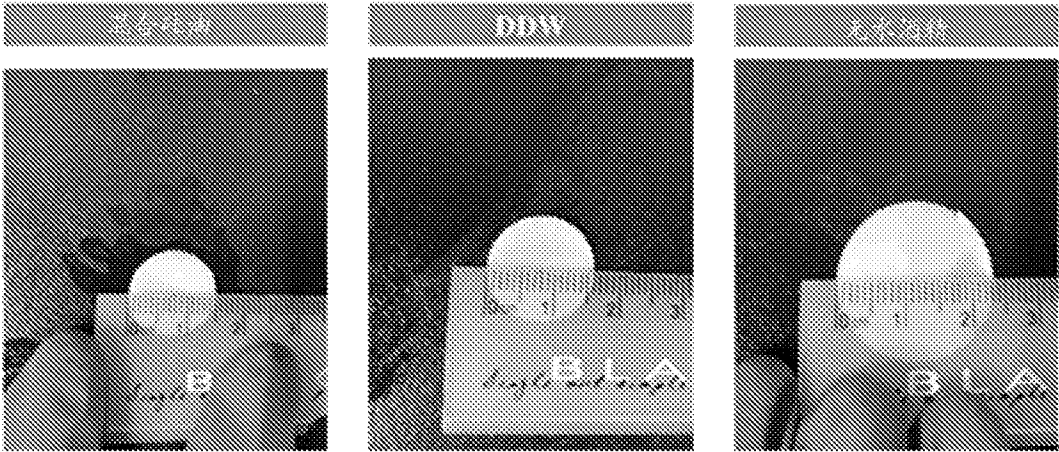


图 10

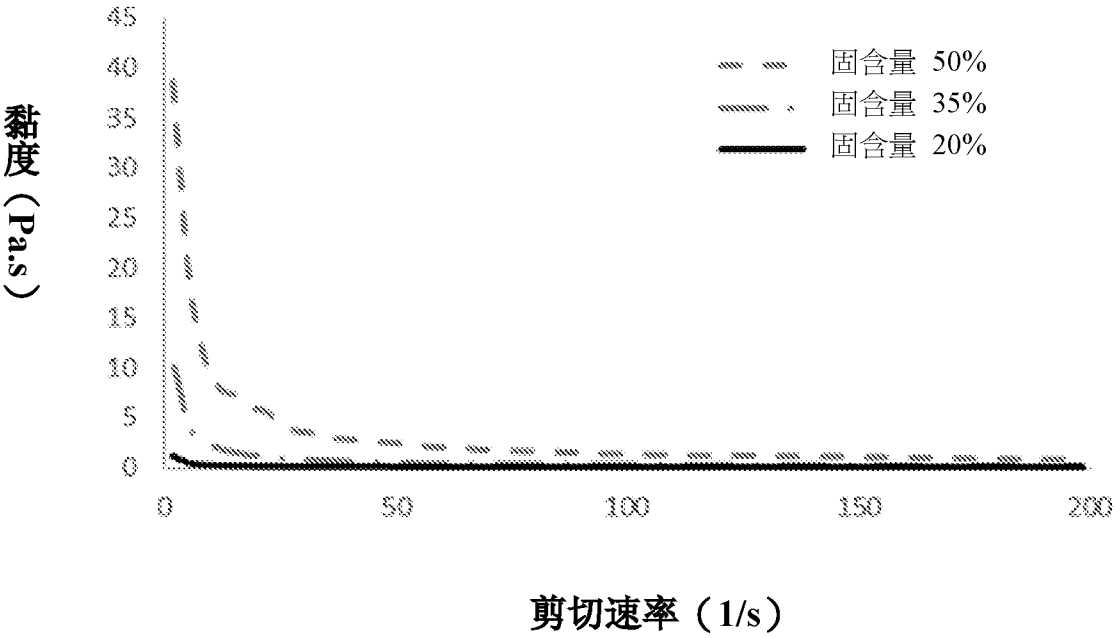


图 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/073381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61L 27/50(2006.01)i; C04B 38/00(2006.01)i; B33Y 10/00(2015.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61L, C04B, B33Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, EPODOC, WPI: 3D打印, 温感, 温敏, 凝胶, 光固化, 交联, 陶瓷, 羟基磷灰石, 磷酸三钙, 氧化锆, 活性玻璃, 氧化铝, 氧化锆, 硅酸铝, 浆料, 3D?print+, thermosensitive, thermo-responsive, hydrogel, gel, light cured, photo?polymeriz+, crosslink+, ceramic?, porcelain, hydroxyapatite, HA, tricalcium phosphate, TCP, bioactive glass, aluminium oxide, zirconia, aluminium silicate, slurry

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109464707 A (TIANJIN UNIVERSITY) 15 March 2019 (2019-03-15) claims 1-10	1-9
PY	CN 109464707 A (TIANJIN UNIVERSITY) 15 March 2019 (2019-03-15) claims 1-10	10-16
X	CN 108602727 A (KAOHSIUNG MEDICAL UNIVERSITY) 28 September 2018 (2018-09-28) claims 1-15	1-16
Y	CN 107158474 A (SHANDONG INDUSTRIAL CERAMICS RESEARCH & DESIGN INSTITUTE CO., LTD.) 15 September 2017 (2017-09-15) claims 1-10	1-16
Y	CN 106378930 A (SHUNDE POLYTECHNIC) 08 February 2017 (2017-02-08) claims 1-10	1-16
Y	CN 108218440 A (SHENZHEN LONGER 3D TECHNOLOGY CO., LTD.) 29 June 2018 (2018-06-29) claims 1-23	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 April 2020

Date of mailing of the international search report

22 April 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/073381**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017062375 A1 (UNIV CALIFORNIA et al.) 13 April 2017 (2017-04-13) entire document	1-16
A	US 2011248417 A1 (UNIV KAOHSIUNG MEDICAL) 13 October 2011 (2011-10-13) entire document	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/073381

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109464707	A	15 March 2019	None			
CN	108602727	A	28 September 2018	EP	3385057	A4	17 July 2019
				TW	I611892	B	21 January 2018
				WO	2017092713	A1	08 June 2017
				TW	201726344	A	01 August 2017
				EP	3385057	A1	10 October 2018
				US	2018354860	A1	13 December 2018
				JP	2019503893	A	14 February 2019
CN	107158474	A	15 September 2017	None			
CN	106378930	A	08 February 2017	CN	106378930	B	13 November 2018
CN	108218440	A	29 June 2018	None			
WO	2017062375	A1	13 April 2017	US	2018244859	A1	30 August 2018
US	2011248417	A1	13 October 2011	US	8940203	B2	27 January 2015
				TW	201134783	A	16 October 2011
				TW	I411595	B	11 October 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/073381

A. 主题的分类 A61L 27/50(2006.01)i; C04B 38/00(2006.01)i; B33Y 10/00(2015.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																										
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) A61L, C04B, B33Y 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNKI, EPDOC, WPI: 3D打印, 温感, 温敏, 凝胶, 光固化, 交联, 陶瓷, 羟基磷灰石, 磷酸三钙, 氧化锆, 活性玻璃, 氧化铝, 氧化锆, 硅酸铝, 浆料, 3D?print+, thermosensitive, thermo-responsive, hydrogel, gel, light cured, photo?polymeriz+, crosslink+, ceramic?, porcelain, hydroxyapatite, HA, tricalcium phosphate, TCP, bioactive glass, aluminium oxide, zirconia, aluminium silicate, slurry																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109464707 A (天津大学) 2019年 3月 15日 (2019 - 03 - 15) 权利要求1-10</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>PY</td> <td>CN 109464707 A (天津大学) 2019年 3月 15日 (2019 - 03 - 15) 权利要求1-10</td> <td>10-16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 108602727 A (高雄医学大学) 2018年 9月 28日 (2018 - 09 - 28) 权利要求1-15</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107158474 A (山东工业陶瓷研究设计院有限公司) 2017年 9月 15日 (2017 - 09 - 15) 权利要求1-10</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106378930 A (顺德职业技术学院) 2017年 2月 8日 (2017 - 02 - 08) 权利要求1-10</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108218440 A (深圳长朗智能科技有限公司) 2018年 6月 29日 (2018 - 06 - 29) 权利要求1-23</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017062375 A1 (UNIV CALIFORNIA等) 2017年 4月 13日 (2017 - 04 - 13) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 109464707 A (天津大学) 2019年 3月 15日 (2019 - 03 - 15) 权利要求1-10	1-9	PY	CN 109464707 A (天津大学) 2019年 3月 15日 (2019 - 03 - 15) 权利要求1-10	10-16	X	CN 108602727 A (高雄医学大学) 2018年 9月 28日 (2018 - 09 - 28) 权利要求1-15	1-16	Y	CN 107158474 A (山东工业陶瓷研究设计院有限公司) 2017年 9月 15日 (2017 - 09 - 15) 权利要求1-10	1-16	Y	CN 106378930 A (顺德职业技术学院) 2017年 2月 8日 (2017 - 02 - 08) 权利要求1-10	1-16	Y	CN 108218440 A (深圳长朗智能科技有限公司) 2018年 6月 29日 (2018 - 06 - 29) 权利要求1-23	1-16	A	WO 2017062375 A1 (UNIV CALIFORNIA等) 2017年 4月 13日 (2017 - 04 - 13) 全文	1-16
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 109464707 A (天津大学) 2019年 3月 15日 (2019 - 03 - 15) 权利要求1-10	1-9																								
PY	CN 109464707 A (天津大学) 2019年 3月 15日 (2019 - 03 - 15) 权利要求1-10	10-16																								
X	CN 108602727 A (高雄医学大学) 2018年 9月 28日 (2018 - 09 - 28) 权利要求1-15	1-16																								
Y	CN 107158474 A (山东工业陶瓷研究设计院有限公司) 2017年 9月 15日 (2017 - 09 - 15) 权利要求1-10	1-16																								
Y	CN 106378930 A (顺德职业技术学院) 2017年 2月 8日 (2017 - 02 - 08) 权利要求1-10	1-16																								
Y	CN 108218440 A (深圳长朗智能科技有限公司) 2018年 6月 29日 (2018 - 06 - 29) 权利要求1-23	1-16																								
A	WO 2017062375 A1 (UNIV CALIFORNIA等) 2017年 4月 13日 (2017 - 04 - 13) 全文	1-16																								
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																										
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																										
国际检索实际完成的日期 2020年 4月 9日		国际检索报告邮寄日期 2020年 4月 22日																								
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 赵洁 电话号码 62084695																								

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2011248417 A1 (UNIV KAOHSIUNG MEDICAL) 2011年 10月 13日 (2011 - 10 - 13) 全文	1-16

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/073381

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109464707	A	2019年 3月 15日	无	
CN	108602727	A	2018年 9月 28日	EP 3385057 A4	2019年 7月 17日
				TW 1611892 B	2018年 1月 21日
				WO 2017092713 A1	2017年 6月 8日
				TW 201726344 A	2017年 8月 1日
				EP 3385057 A1	2018年 10月 10日
				US 2018354860 A1	2018年 12月 13日
				JP 2019503893 A	2019年 2月 14日
CN	107158474	A	2017年 9月 15日	无	
CN	106378930	A	2017年 2月 8日	CN 106378930 B	2018年 11月 13日
CN	108218440	A	2018年 6月 29日	无	
WO	2017062375	A1	2017年 4月 13日	US 2018244859 A1	2018年 8月 30日
US	2011248417	A1	2011年 10月 13日	US 8940203 B2	2015年 1月 27日
				TW 201134783 A	2011年 10月 16日
				TW 1411595 B	2013年 10月 11日