

(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
2024 年 2 月 22 日 (22.02.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/037665 A2

(51) 国际专利分类号:

C08G 77/20 (2006.01) **C08K 3/36** (2006.01)
C08G 77/06 (2006.01) **B33Y 70/10** (2020.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/124474

(22) 国际申请日: 2023 年 10 月 13 日 (13.10.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202210992095.4 2022年8月17日 (17.08.2022) CN

(71) 申请人: 广东工业大学 (**GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY**) [CN/CN]; 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。

(72) 发明人: 向洪平(**XIANG, Hongping**); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。 刘晓暄(**LIU, Xiaoxuan**); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。 王磊(**WANG, Lei**); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。

(74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司(**YOGO PATENT AND TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY**); 中国广东省广州市天

河区体育西路中石化大厦 B 塔 4416 室, Guangdong 510620 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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)。

(54) **Title:** SILICONE RESIN FOR RAPID 3D PRINTING, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种快速3D打印用硅树脂及其制备方法和应用

(57) **Abstract:** Disclosed are a silicone resin for rapid 3D printing, a preparation method therefor, and an application thereof, relating to the technical field of 3D printing materials. The preparation method of the silicone resin for rapid 3D printing comprises the following steps: S1, preparing monodisperse nano-silicon dioxide particles: hydrolyzing a silicon source aqueous solution to obtain a solution A; S2, preparing a silicone resin prepolymer: adding acetic acid and an alcohol aqueous solution into the solution A, adding a silicon source and a silane coupling agent having carbon-carbon double bonds, and carrying out hydrolysis and a copolymerization reaction to prepare an active prepolymer; cooling, adding a saturated sodium bicarbonate solution, and carrying out liquid separation, drying, and rotary evaporation to obtain the silicone resin prepolymer; S3, preparing the silicone resin for rapid 3D printing: uniformly mixing a photoinitiator with the silicone resin prepolymer in the S2 to obtain the resin for 3D printing. According to the present invention, by adjusting the proportion of the silicon source and the silane coupling agent having carbon-carbon double bonds, the curing speed is increased so as to achieve the purpose of rapid printing.

(57) 摘要: 本发明公开了一种快速3D打印用硅树脂及其制备方法和应用, 属于3D打印材料技术领域。快速3D打印用硅树脂的制备方法, 包括如下步骤: S1.制备单分散纳米二氧化硅粒子的制备: 硅源水溶液水解得到溶液A; S2.硅树脂预聚物的制备: 将冰醋酸和醇水溶液加入到溶液A中, 再加入硅源和具有碳碳双键的硅烷偶联剂, 水解、共聚反应制备成活性预聚物; 冷却后加入饱和碳酸氢钠溶液, 通过分液、干燥、旋蒸, 得到硅树脂预聚物; S3.快速3D打印用硅树脂的制备: 将光引发剂与S2中的硅树脂预聚物混合均匀, 得到3D打印用树脂。本发明通过调整硅源和具有碳碳双键的硅烷偶联剂的比例, 提高其固化速度来达到快速打印的目的。

本国际公布:

- 不包括国际检索报告, 在收到该报告后将重新公布(细则48.2(g))。
- 包括关于请求恢复一项或多项优先权要求的信息(细则26之二.3和48.2(b)(vii))。

一种快速 3D 打印用硅树脂及其制备方法和应用

技术领域

5 本发明涉及 3D 打印材料技术领域，更具体地，涉及一种快速 3D 打印用硅树脂及其制备方法和应用。

背景技术

 光固化（SLA）3D 打印是通过将光引发剂加入液体光敏树脂材料经过搅拌放入 3D 打印机，利用材料的累加成型，将一个立体的目标零件的形状分为若干
10 个平面层，用一定波长的紫外线扫描液体光敏树脂，使每层被扫到的液体光敏树脂部分固化成型，未被扫到辐照到的仍为液态，最终累积成所需目标物品。3D 打印具有生产效率高、节能、环保等优点。

 3D 打印用液体光敏树脂材料包括环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯和有机硅聚合物等。环氧丙烯酸酯具有硬度高、收缩率低等优点，但其粘
15 度较大，不利于成型，且成型物脆性大。聚氨酯丙烯酸酯其光固化产品具有优异的耐化学性能，但成本很高限制了广泛应用。聚酯丙烯酸酯也具有低粘度和价格低的优点，但固化后性能差，易收缩。

 有机硅聚合物是以硅氧烷为主链，侧链为与硅相连的有机基团的高分子化合物，由于其以硅氧烷为主链，本身具有耐高低温、耐老化、低表面张力等优异性能。
20 能。

 现有技术公开了一种聚氨酯改性有机硅树脂，将聚氨酯引入有机硅中，提高了有机硅的力学强度，但是其并没有针对有机硅树脂的低粘度和快速打印性能做出相关改善。

发明内容

25 本发明要解决的技术问题是克服现有快速 3D 打印用硅树脂的粘度高、打印速度慢的缺陷和不足，提供一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，通过先制备单分散纳米二氧化硅粒子，然后对硅烷偶联剂引入光固化基团，形成硅树脂预聚物，在快速 3D 打印用硅树脂具有高固含量的基础上降低了粘度，还具有快速打印性能，能够满足 3D 打印材料快速打印的需求。

30 本发明的另一目的在于提供一种快速 3D 打印用硅树脂。

本发明的又一目的在于提供一种快速 3D 打印用硅树脂在制备 3D 打印用材料中的应用。

本发明上述目的通过以下技术方案实现：

一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，包括如下步骤：

- 5
- S1. 单分散纳米二氧化硅粒子的制备：硅源水溶液水解得到溶液 A；
- S2. 硅树脂预聚物的制备：将冰醋酸和醇水溶液加入到溶液 A 中，再加入硅源和具有碳碳双键的硅烷偶联剂，水解、共聚反应制备成活性预聚物；经冷却、分液、干燥、旋蒸后得到硅树脂预聚物；
- S3. 快速 3D 打印用硅树脂的制备：将光引发剂与 S2 中的硅树脂预聚物混合
- 10
- 均匀，得到快速 3D 打印用硅树脂；

其中，S1 中，硅源为正硅酸乙酯和/或正硅酸甲酯；

S2 中，硅源和硅烷偶联剂的摩尔比为 (1~7) : 5；

硅源和硅烷偶联剂中有机硅氧烷摩尔比之和与水的摩尔比为 1 : (1.5~2.5)；

水解反应温度为 40~55 ℃，溶液 A 的 pH 值为 3~4；

- 15
- 本发明通过合成单分散纳米二氧化硅粒子提高固含量，通过硅源和具有碳碳双键的硅烷偶联剂在酸性条件下水解、共聚合成活性预聚物引入带有碳碳双键的光固化基团，硅源和具有碳碳双键的硅烷偶联剂水解后两者形成互穿网络(IPN)，互穿网络交联形成新的更加稳定网络，从而改善树脂的化学和物理性能，提高其固化速度来达到快速打印的目的。

- 20
- 光引发剂分子在紫外灯源下吸收光能后，经过光解生成激发单重态或激发三重态而产生活性自由基，引发聚合反应。硅树脂预聚物由于其共轭双键的结构对紫光敏感，吸收紫光发生 $n \sim \pi^*$ 电子跃迁，形成单重激发态，经过系间窜跃至激发三重态，夺取光引发剂助剂通过裂解反应中产生的自由基，形成初级自由基。自由基进攻引发聚合反应，形成的初级自由基对硅树脂预聚物进攻，使得硅树脂
- 25
- 预聚物中的双键被进攻打开形成新的自由基，触发链式反应，其硅树脂预聚物中的不饱和双键活性高，光固化效率快，达到了快速固化的结果。

其中，冰醋酸的作用为催化硅源水解。

制备成活性预聚物后，可以通过加入饱和碳酸氢钠溶液中和反应中多余的酸，调节产物为中性。

- 30
- 其中，S1 中，硅源水解的催化剂为 L-赖氨酸、精氨酸、L-赖氨酸盐酸盐中

的一种或几种。

优选地，S2 中，硅源和硅烷偶联剂的摩尔比为 (3~5) : 5。

优选地，S2 中，反应温度为 45~50 °C。

优选地，S2 中，反应 pH 值为 3.3~3.4。

- 5 优选地，硅烷偶联剂为 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷或 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷中的一种或几种。

优选地，光引发剂为 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮或 1-羟基环己基苯基甲酮中的一种或几种。

- 10 光引发剂需要匹配光固化条件，2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯 (TPO-L) 可以在 405 nm 的波长下发生反应。

1-羟基环己基苯基甲酮 (Irgacure184) 可以在 246、280 或 333 nm 的波长下发生反应。

2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮 (Darocur1173) 可以在 365 nm 的波长下发生反应。

优选地，所述醇水溶液中的醇为异丙醇、甲醇或乙醇中的一种或几种。

- 15 异丙醇、甲醇或乙醇的沸点较低，有利于在减压旋蒸时去除。

本发明还保护上述所述快速 3D 打印用硅树脂的制备方法制备得到的快速 3D 打印用硅树脂。

优选地，所述快速 3D 打印用硅树脂的粘度为 20~70 cps。

- 20 本发明还保护上述所述快速 3D 打印用硅树脂在制备 3D 打印用材料中的应用。

本发明制备得到的快速 3D 打印用硅树脂，具有低粘度、高固含量、快速打印等优异性能，制备的光固化树脂粘度在 20~70 cps，且打印速度快，单层曝光时间最短为 1 s，临界曝光量小于 5.5 mJ/cm²。可以广泛应用于 3D 打印用材料的制备。

- 25 与现有技术相比，本发明的有益效果是：

- 30 本发明公开了一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，本发明通过合成单分散纳米二氧化硅粒子提高固含量，通过硅源和具有碳碳双键的硅烷偶联剂在酸性条件下水解、共聚合成活性预聚物引入带有碳碳双键的光固化基团，硅源和具有碳碳双键的硅烷偶联剂水解后两者形成互穿网络 (IPN)，互穿网络交联形成新的更加稳定网络，从而改善树脂的化学和物理性能，提高其固化速度来达到快速

打印的目的。

本发明制备得到的快速 3D 打印用硅树脂，具有低粘度、高固含量、快速打印等优异性能，制备的光固化树脂粘度在 20~70 cps，且打印速度快，单层曝光时间最短为 1 s，临界曝光量小于 5.5 mJ/cm²。可广泛应用于 3D 打印用材料的制备。

具体实施方式

下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明，但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非另有说明，本发明实施例采用的原料试剂为常规购买的原料试剂。

10 实施例 1

一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，包括如下步骤：

S1. 单分散纳米二氧化硅粒子的制备：将 0.3 g L-赖氨酸加入单口烧瓶中，然后加入去离子水于油浴锅中 60 °C 以 1000 rpm 搅拌 12 min，再将 20.8 g 正硅酸乙酯（TEOS）加入单口烧瓶中，在 60 °C 中恒温搅拌 12 h 直至溶液澄清为止，记为溶液 A；

S2. 硅树脂预聚物的制备：先将 1.7 g 冰醋酸，22.83 g 异丙醇，13.68 g 去离子水放入溶液 A，在室温下 270 ~290 rpm/min 机械搅拌 5~6 min，使溶液 A 的 pH 值为 3.3，再将 4.16 g TEOS 加入到溶液 A 中，24.84 g γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷（KH570）加入到恒压漏斗中滴加到上述溶液中，270~290 rpm/min 机械搅拌在 45 °C 酸性条件下水解——缩合 4 h，待反应体系冷却到室温，加入饱和碳酸氢溶液到四口烧瓶搅拌均匀，然后转移到分液漏斗中，用去离子水和二氯甲烷震荡均匀分出水相，并用去离子水多次清洗至有机相呈中性，然后减压旋蒸除去溶剂和水得到无色透明的硅树脂预聚物；

S3. 快速 3D 打印用硅树脂的制备：加入硅树脂预聚物 2 wt.% 的 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯光引发剂，超声处理后即得快速 3D 打印用硅树脂；

其中，S2 中，硅源和硅烷偶联剂中有机硅氧烷摩尔比之和与水的摩尔比为 1:2。

实施例 2

一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，包括如下步骤：

30 S1. 将 0.3 g L-赖氨酸加入单口烧瓶中，然后加入去离子水于油浴锅中 60 °C

以 1000 rpm 搅拌 12 min，再将入 20.8 g TEOS 加入单口烧瓶中，在 60 °C 中恒温搅拌 12 h 直至溶液澄清为止，记为溶液 A；

S2. 将 2.9 g 冰醋酸，32.44 g 异丙醇，19.44 g 去离子水放入溶液 A 中，在室温下 270~290 rpm/min 机械搅拌 5~6 min，使溶液 A 的 pH 值为 3.3。再将 12.48 g TEOS 加入到溶液 A 中，24.84 g KH570 加入到恒压漏斗中滴加到上述溶液中，270~290 rpm/min 机械搅拌在 45 °C 酸性条件下水解——缩合 4 h，待反应体系冷却到室温，加入饱和碳酸氢溶液到四口烧瓶搅拌均匀，然后转移到分液漏斗中，用去离子水和二氯甲烷震荡均匀分出水相，并用去离子水多次清洗至有机相呈中性，然后减压旋蒸除去溶剂和水得到无色透明的硅树脂预聚物；

S3. 加入硅树脂预聚物 2 wt.% 的 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯光引发剂，超声处理后即得快速 3D 打印用硅树脂；

其中，S2 中，硅源和硅烷偶联剂中有机硅氧烷摩尔比之和与水的摩尔比为 1:2。

实施例 3

一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，包括如下步骤：

S1. 将 0.3 g L-赖氨酸加入单口烧瓶中，然后加入去离子水于油浴锅中 60 °C 以 1000 rpm 搅拌 12 min，再将入 20.8 g TEOS 加入单口烧瓶中，在 60 °C 中恒温搅拌 12 h 直至溶液澄清为止，记为溶液 A；

S2. 先将 2.23 g 冰醋酸，42.06 g 异丙醇，25.2 g 去离子水放入溶液 A 中，在室温下 270~290 rpm/min 机械搅拌 5~6 min，使溶液 A 的 pH 值为 3.4。再将 20.8 g TEOS 加入到溶液 A 中，24.84 g KH570 加入到恒压漏斗中滴加到上述溶液中，270~290 rpm/min 机械搅拌在 45 °C 酸性条件下水解——缩合 4 h，待反应体系冷却到室温，加入饱和碳酸氢溶液到四口烧瓶搅拌均匀，然后转移到分液漏斗中，用去离子水和二氯甲烷震荡均匀分出水相，并用去离子水多次清洗至有机相呈中性，然后减压旋蒸除去溶剂和水得到无色透明的硅树脂预聚物；

S3. 加入硅树脂预聚物 2 wt.% 的 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯光引发剂，超声处理后即得快速 3D 打印用硅树脂；

其中，S2 中，硅源和硅烷偶联剂中有机硅氧烷摩尔比之和与水的摩尔比为 1:2。

实施例 4

一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，包括如下步骤：

S1. 将 0.3 g L-赖氨酸加入单口烧瓶中，然后加入去离子水于油浴锅中 60 °C 以 1000 rpm 搅拌 12 min，再将 20.8g TEOS 加入单口烧瓶中，在 60 °C 中恒温搅拌 12 h 直至溶液澄清为止，记为溶液 A；

5 S2. 将 2.4 g 冰醋酸，51.67 g 异丙醇，30.96 g 去离子水放入溶液 A 中，在室温下 270~290 rpm/min 机械搅拌 5~6 min，使溶液 A 的 pH 值为 3.3。将 29.12 g TEOS 加入到溶液 A 中，24.84 g KH570 加入到恒压漏斗中滴加到上述溶液中，270~290 rpm/min 机械搅拌在 45 °C 酸性条件下水解——缩合 4 h，待反应体系冷却到室温，加入饱和碳酸氢溶液到四口烧瓶搅拌均匀，然后转移到分液漏斗中，用去离子水
10 和二氯甲烷震荡均匀分出水相，并用去离子水多次清洗至有机相呈中性，然后减压旋蒸除去溶剂和水得到无色透明的硅树脂预聚物；

S3. 加入硅树脂预聚物 2 wt.% 的 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯光引发剂，超声处理后即得快速 3D 打印用硅树脂；

其中，S2 中，硅源和硅烷偶联剂中有机硅氧烷摩尔比之和与水的摩尔比为
15 1:2。

实施例 5

一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，包括如下步骤：

S1. 将 0.3 g L-赖氨酸加入单口烧瓶中，然后加入去离子水于油浴锅中 60 °C 以 1000 rpm 搅拌 12 min，再将 20.8 g TEOS 加入单口烧瓶中，在 60 °C 中恒温
20 搅拌 12 h 直至溶液澄清为止，记为溶液 A；

S2. 先将 2.23 g 冰醋酸，42.06 g 异丙醇，25.2 g 去离子水放入溶液 A 中，在室温下 270~290 rpm/min 机械搅拌 5~6 min，使溶液 A 的 pH 值为 3.4。再将 20.8 g TEOS 加入到溶液 A 中，24.84 g KH570 加入到恒压漏斗中滴加到上述溶液中，270~290 rpm/min 机械搅拌在 40 °C 酸性条件下水解——缩合 4 h，待反应体系冷
25 却到室温，加入饱和碳酸氢溶液到四口烧瓶搅拌均匀，然后转移到分液漏斗中，用去离子水和二氯甲烷震荡均匀分出水相，并用去离子水多次清洗至有机相呈中性，然后减压旋蒸除去溶剂和水得到无色透明的硅树脂预聚物；

S3. 加入硅树脂预聚物 2 wt.% 的 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯光引发剂，超声处理后即得快速 3D 打印用硅树脂；

30 其中，S2 中，硅源和硅烷偶联剂中有机硅氧烷摩尔比之和与水的摩尔比为

1:2;

与实施例 3 不同的是, S2 中, 反应温度为 40 °C。

实施例 6

一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法, 包括如下步骤:

5 S1. 将 0.3 g L-赖氨酸加入单口烧瓶中, 然后加入去离子水于油浴锅中 60 °C 以 1000 rpm 搅拌 12 min, 再将入 20.8 g TEOS 加入单口烧瓶中, 在 60 °C 中恒温搅拌 12 h 直至溶液澄清为止, 记为溶液 A;

S2. 先将 2.23 g 冰醋酸, 42.06 g 异丙醇, 25.2 g 去离子水放入溶液 A 中, 在室温下 270~290 rpm/min 机械搅拌 5~6 min, 使溶液 A 的 pH 值为 5。再将 20.8 g
10 TEOS 加入到溶液 A 中, 24.84 g KH570 加入到恒压漏斗中滴加到上述溶液中, 270~290 rpm/min 机械搅拌在 45 °C 酸性条件下水解——缩合 4 h, 待反应体系冷却到室温, 加入饱和碳酸氢溶液到四口烧瓶搅拌均匀, 然后转移到分液漏斗中, 用去离子水和二氯甲烷震荡均匀分出水相, 并用去离子水多次清洗至有机相呈中性, 然后减压旋蒸除去溶剂和水得到无色透明的硅树脂预聚物;

15 S3. 加入硅树脂预聚物 2 wt.% 的 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯光引发剂, 超声处理后即得快速 3D 打印用硅树脂;

其中, S2 中, 硅源和硅烷偶联剂中有机硅氧烷摩尔比之和与水的摩尔比为 1:2;

与实施例 3 不同的是, S2 中, 溶液 A 的 pH 值为 5。

20 对比例 1

一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法, 包括如下步骤:

S1. 将 0.3 g L-赖氨酸加入单口烧瓶中, 然后加入去离子水于油浴锅中 60 °C 以 1000 rpm 搅拌 12 min, 再将入 20.8 g TEOS 加入单口烧瓶中, 在 60 °C 中恒温搅拌 12 h 直至溶液澄清为止, 记为溶液 A;

25 S2. 先将 2.23 g 冰醋酸, 42.06 g 异丙醇, 25.2 g 去离子水放入溶液 A 中, 在室温下 270~290 rpm/min 机械搅拌 5~6 min, 使溶液 A 的 pH 值为 3.4。再将 20.8 g TEOS 加入到溶液 A 中, 24.84 g KH570 加入到恒压漏斗中滴加到上述溶液中, 270~290 rpm/min 机械搅拌在 45 °C 酸性条件下水解——缩合 4 h, 待反应体系冷却到室温, 加入饱和碳酸氢溶液到四口烧瓶搅拌均匀, 然后转移到分液漏斗中,
30 用去离子水和二氯甲烷震荡均匀分出水相, 并用去离子水多次清洗至有机相呈中

性，然后减压旋蒸除去溶剂和水得到无色透明的硅树脂预聚物；

S3. 加入硅树脂预聚物 2 wt.%的 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯光引发剂，超声处理后即得快速 3D 打印用硅树脂；

其中，与实施例 3 不同的是，S2 中，硅源和硅烷偶联剂中有机硅氧烷摩尔比之和与水的摩尔比为 1:1。

对比例 2

一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，包括如下步骤：

S1. 将 0.3 g L-赖氨酸加入单口烧瓶中，然后加入去离子水于油浴锅中 60 °C 以 1000 rpm 搅拌 12 min，再将入 20.8 g TEOS 加入单口烧瓶中，在 60 °C 中恒温搅拌 12 h 直至溶液澄清为止，记为溶液 A；

S2. 先将 2.23 g 冰醋酸，42.06 g 异丙醇，37.8 g 去离子水放入溶液 A 中，在室温下 270~290 rpm/min 机械搅拌 5~6 min，使溶液 A 的 pH 值为 3.4。再将 20.8 g TEOS 加入到溶液 A 中，24.84 g KH570 加入到恒压漏斗中滴加到上述溶液中，270~290 rpm/min 机械搅拌在 45 °C 酸性条件下水解——缩合 4 h，待反应体系冷却到室温，加入饱和碳酸氢溶液到四口烧瓶搅拌均匀，然后转移到分液漏斗中，用去离子水和二氯甲烷震荡均匀分出水相，并用去离子水多次清洗至有机相呈中性，然后减压旋蒸除去溶剂和水得到无色透明的硅树脂预聚物；

S3. 加入硅树脂预聚物 2 wt.%的 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯光引发剂，超声处理后即得快速 3D 打印用硅树脂；

其中，与实施例 3 不同的是，S2 中，硅源和硅烷偶联剂中有机硅氧烷摩尔比之和与水的摩尔比为 1:3。

对比例 3

一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，包括如下步骤：

S1. 将 0.3 g L-赖氨酸加入单口烧瓶中，然后加入去离子水于油浴锅中 60 °C 以 1000 rpm 搅拌 12 min，再将入 20.8 g TEOS 加入单口烧瓶中，在 60 °C 中恒温搅拌 12 h 直至溶液澄清为止，记为溶液 A；

S2. 先将 2.23 g 冰醋酸，42.06 g 异丙醇，25.2 g 去离子水放入溶液 A 中，在室温下 270~290 rpm/min 机械搅拌 5~6 min，使溶液 A 的 pH 值为 3.4。再将 20.8 g TEOS 加入到溶液 A 中，24.84 g KH570 加入到恒压漏斗中滴加到上述溶液中，270~290 rpm/min 机械搅拌在 65 °C 酸性条件下水解——缩合 4 h，待反应体系冷

却到室温，加入饱和碳酸氢溶液到四口烧瓶搅拌均匀，然后转移到分液漏斗中，用去离子水和二氯甲烷震荡均匀分出水相，并用去离子水多次清洗至有机相呈中性，然后减压旋蒸除去溶剂和水得到无色透明的硅树脂预聚物；

5 S3. 加入硅树脂预聚物 2 wt.%的 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯光引发剂，超声处理后即得快速 3D 打印用硅树脂；

其中，S2 中，硅源和硅烷偶联剂中有机硅氧烷摩尔比之和与水的摩尔比为 1:2；

与实施例 3 不同的是，S2 中，反应温度为 65 °C。

对比例 4

10 一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，包括如下步骤：

S1. 将 0.3 g L-赖氨酸加入单口烧瓶中，然后加入去离子水于油浴锅中 60 °C 以 1000 rpm 搅拌 12 min，再将入 20.8 g TEOS 加入单口烧瓶中，在 60 °C 中恒温搅拌 12 h 直至溶液澄清为止，记为溶液 A；

15 S2. 先将 2.23 g 冰醋酸，42.06 g 异丙醇，25.2 g 去离子水放入溶液 A 中，在室温下 270~290 rpm/min 机械搅拌 5~6 min，使溶液 A 的 pH 值为 3.4。再将 20.8 g TEOS 加入到溶液 A 中，24.84 g KH570 加入到恒压漏斗中滴加到上述溶液中，270~290 rpm/min 机械搅拌在 85 °C 酸性条件下水解——缩合 4 h，待反应体系冷却到室温，加入饱和碳酸氢溶液到四口烧瓶搅拌均匀，然后转移到分液漏斗中，用去离子水和二氯甲烷震荡均匀分出水相，并用去离子水多次清洗至有机相呈中
20 性，然后减压旋蒸除去溶剂和水得到无色透明的硅树脂预聚物；

S3. 加入硅树脂预聚物 2 wt.%的 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯光引发剂，超声处理后即得快速 3D 打印用硅树脂；

其中，S2 中，硅源和硅烷偶联剂中有机硅氧烷摩尔比之和与水的摩尔比为 1:2；

25 与实施例 3 不同的是，S2 中，反应温度为 85 °C。

对比例 5

一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，包括如下步骤：

S1. 将 0.3 g L-赖氨酸加入单口烧瓶中，然后加入去离子水于油浴锅中 60 °C 以 1000 rpm 搅拌 12 min，再将入 20.8 g TEOS 加入单口烧瓶中，在 60 °C 中恒温
30 搅拌 12 h 直至溶液澄清为止，记为溶液 A；

S2. 先将 2.23 g 冰醋酸, 42.06 g 异丙醇, 25.2 g 去离子水放入溶液 A 中, 在室温下 270~290 rpm/min 机械搅拌 5~6 min, 使溶液 A 的 pH 值为 3.4。再将 20.8 g TEOS 加入到溶液 A 中, 24.84 g KH570 加入到恒压漏斗中滴加到上述溶液中, 270~290 rpm/min 机械搅拌在 30℃ 酸性条件下水解——缩合 4 h, 待反应体系冷却到室温, 加入饱和碳酸氢溶液到四口烧瓶搅拌均匀, 然后转移到分液漏斗中, 用去离子水和二氯甲烷震荡均匀分出水相, 并用去离子水多次清洗至有机相呈中性, 然后减压旋蒸除去溶剂和水得到无色透明的硅树脂预聚物;

S3. 加入硅树脂预聚物 2 wt.% 的 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯光引发剂, 超声处理后即得快速 3D 打印用硅树脂;

其中, S2 中, 硅源和硅烷偶联剂中有机硅氧烷摩尔比之和与水的摩尔比为 1:2;

与实施例 3 不同的是, S2 中, 反应温度为 30℃。

对比例 6

一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法, 包括如下步骤:

S1. 将 0.3 g L-赖氨酸加入单口烧瓶中, 然后加入去离子水于油浴锅中 60℃ 以 1000 rpm 搅拌 12 min, 再将 20.8 g TEOS 加入单口烧瓶中, 在 60℃ 中恒温搅拌 12 h 直至溶液澄清为止, 记为溶液 A;

S2. 先将 2.23 g 甲酸, 42.06 g 异丙醇, 25.2 g 去离子水放入溶液 A 中, 在室温下 270~290 rpm/min 机械搅拌 5~6 min, 使溶液 A 的 pH 值为 3.4。再将 20.8 g TEOS 加入到溶液 A 中, 24.84 g KH570 加入到恒压漏斗中滴加到上述溶液中, 270~290 rpm/min 机械搅拌在 45℃ 酸性条件下水解——缩合 4 h, 待反应体系冷却到室温, 加入饱和碳酸氢溶液到四口烧瓶搅拌均匀, 然后转移到分液漏斗中, 用去离子水和二氯甲烷震荡均匀分出水相, 并用去离子水多次清洗至有机相呈中性, 然后减压旋蒸除去溶剂和水得到无色透明的硅树脂预聚物;

S3. 加入硅树脂预聚物 2 wt.% 的 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯光引发剂, 超声处理后即得快速 3D 打印用硅树脂;

其中, S2 中, 硅源和硅烷偶联剂中有机硅氧烷摩尔比之和与水的摩尔比为 1:2;

与实施例 3 不同的是, S2 中, 催化剂为甲酸。

对比例 7

一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，包括如下步骤：

S1. 将 0.3 g L-赖氨酸加入单口烧瓶中，然后加入去离子水于油浴锅中 60 °C 以 1000 rpm 搅拌 12 min，再将入 20.8 g TEOS 加入单口烧瓶中，在 60 °C 中恒温搅拌 12 h 直至溶液澄清为止，记为溶液 A；

5 S2. 先将 2.23 g 盐酸，42.06 g 异丙醇，25.2 g 去离子水放入溶液 A 中，在室温下 270~290 rpm/min 机械搅拌 5~6 min，使溶液 A 的 pH 值为 3.4。再将 20.8 g TEOS 加入到溶液 A 中，24.84 g KH570 加入到恒压漏斗中滴加到上述溶液中，270~290 rpm/min 机械搅拌在 45 °C 酸性条件下水解——缩合 4 h，待反应体系冷却到室温，加入饱和碳酸氢溶液到四口烧瓶搅拌均匀，然后转移到分液漏斗中，
10 用去离子水和二氯甲烷震荡均匀分出水相，并用去离子水多次清洗至有机相呈中性，然后减压旋蒸除去溶剂和水得到无色透明的硅树脂预聚物；

S3. 加入硅树脂预聚物 2 wt.% 的 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯光引发剂，超声处理后即得快速 3D 打印用硅树脂；

其中，S2 中，硅源和硅烷偶联剂中有机硅氧烷摩尔比之和与水的摩尔比为
15 1:2；

与实施例 3 不同的是，S2 中，催化剂为盐酸。

对比例 8

一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，包括如下步骤：

S1. 将 0.3 g L-赖氨酸加入单口烧瓶中，然后加入去离子水于油浴锅中 60 °C
20 以 1000 rpm 搅拌 12 min，再将入 20.8 g TEOS 加入单口烧瓶中，在 60 °C 中恒温搅拌 12 h 直至溶液澄清为止，记为溶液 A；

S2. 先将 2.23 g 冰醋酸，42.06 g 异丙醇，25.2 g 去离子水放入溶液 A 中，在室温下 270~290 rpm/min 机械搅拌 5~6 min，使溶液 A 的 pH 值为 2。再将 20.8 g TEOS 加入到溶液 A 中，24.84 g KH570 加入到恒压漏斗中滴加到上述溶液中，
25 270~290 rpm/min 机械搅拌在 45 °C 酸性条件下水解——缩合 4 h，待反应体系冷却到室温，加入饱和碳酸氢溶液到四口烧瓶搅拌均匀，然后转移到分液漏斗中，用去离子水和二氯甲烷震荡均匀分出水相，并用去离子水多次清洗至有机相呈中性，然后减压旋蒸除去溶剂和水得到无色透明的硅树脂预聚物；

S3. 加入硅树脂预聚物 2 wt.% 的 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯光引发
30 剂，超声处理后即得快速 3D 打印用硅树脂；

其中，S2 中，硅源和硅烷偶联剂中有机硅氧烷摩尔比之和与水的摩尔比为 1:2;

与实施例 3 不同的是，S2 中，溶液 A 的 pH 值为 2。

对比例 9

5 一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，包括如下步骤：

S1. 将 0.3 g L-赖氨酸加入单口烧瓶中，然后加入去离子水于油浴锅中 60 °C 以 1000 rpm 搅拌 12 min，再将入 20.8 g TEOS 加入单口烧瓶中，在 60 °C 中恒温搅拌 12 h 直至溶液澄清为止，记为溶液 A；

10 S2. 先将 2.23 g 冰醋酸，42.06 g 异丙醇，25.2 g 去离子水放入溶液 A 中，在室温下 270~290 rpm/min 机械搅拌 5~6 min，使溶液 A 的 pH 值为 6。再将 20.8 g TEOS 加入到溶液 A 中，24.84 g KH570 加入到恒压漏斗中滴加到上述溶液中，270~290 rpm/min 机械搅拌在 45 °C 酸性条件下水解——缩合 4 h，待反应体系冷却到室温，加入饱和碳酸氢溶液到四口烧瓶搅拌均匀，然后转移到分液漏斗中，用去离子水和二氯甲烷震荡均匀分出水相，并用去离子水多次清洗至有机相呈中
15 性，然后减压旋蒸除去溶剂和水得到无色透明的硅树脂预聚物；

S3. 加入硅树脂预聚物 2 wt.% 的 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯光引发剂，超声处理后即得快速 3D 打印用硅树脂；

其中，S2 中，硅源和硅烷偶联剂中有机硅氧烷摩尔比之和与水的摩尔比为 1:2;

20 与实施例 3 不同的是，S2 中，溶液 A 的 pH 值为 6。

对比例 10

一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，包括如下步骤：

S1. 将 0.3 g L-赖氨酸加入单口烧瓶中，然后加入去离子水于油浴锅中 60 °C 以 1000 rpm 搅拌 12 min，再将入 20.8 g TEOS 加入单口烧瓶中，在 60 °C 中恒温
25 搅拌 12 h 直至溶液澄清为止，记为溶液 A；

S2. 先将 2.23 g 冰醋酸，42.06 g 异丙醇，25.2 g 去离子水放入溶液 A 中，在室温下 270~290 rpm/min 机械搅拌 5~6 min，使溶液 A 的 pH 值为 3.4。再将 2.08 g TEOS 加入到溶液 A 中，24.84 g KH570 加入到恒压漏斗中滴加到上述溶液中，270~290 rpm/min 机械搅拌在 45 °C 酸性条件下水解——缩合 4 h，待反应体系冷
30 却到室温，加入饱和碳酸氢溶液到四口烧瓶搅拌均匀，然后转移到分液漏斗中，

用去离子水和二氯甲烷震荡均匀分出水相，并用去离子水多次清洗至有机相呈中性，然后减压旋蒸除去溶剂和水得到无色透明的硅树脂预聚物；

S3. 加入硅树脂预聚物 2 wt.%的 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯光引发剂，超声处理后即得快速 3D 打印用硅树脂；

5 其中，S2 中，硅源和硅烷偶联剂中有机硅氧烷摩尔比之和与水的摩尔比为 1:2。

结果检测

10 通过哈克旋转流变仪和红外光谱仪（Magna360 型，美国 Nicolet 公司）、¹H NMR 及在紫外灯源 405 nm 下对各实施例和对比例的光敏树脂进行粘度、双键转化率、双键含量和临界曝光量、固化深度的表征。

15 通过在酸性条件下，改变正硅酸乙酯（TEOS）和硅烷偶联剂（KH570）之间的摩尔比合成系列硅树脂预聚物，通过实时红外（real time FIIR）、哈克旋转流变、¹H NMR 及在紫外灯源 405 nm 下测试其双键转化率、粘度、双键含量及临界曝光量和固化深度，所需的临界曝光量越小，即 3D 打印硅树脂所固化的光照强度越低，说明打印速度越快。

具体检测结果如下表 1 所述：

表 1

	硅源和硅烷偶联剂的摩尔比	双键含量 (mol/100g)	双键转化率(%)	粘度 (cps)	临界曝光量 (mJ/cm ²)	固化深度(mm)
实施例 1	1:5	0.33	55	23	5.3677	0.59995
实施例 2	3:5	0.23	60	37	4.9644	0.58852
实施例 3	5:5	0.21	68	38	4.431	0.5226
实施例 4	7:5	0.17	72	62	4.9971	0.53476
实施例 5	5:5	0.20	65	50	4.6896	0.50754
实施例 6	5:5	0.18	62	39	4.5469	0.5189
对比例 1	5:5	0.12	30	75	8.4638	0.2936
对比例 2	5:5	凝胶，白色沉淀				
对比例 3	5:5	0.21	67	368	4.581	0.5332

对比例 4	5:5	反应凝胶				
对比例 5	5:5	反应基本未水解				
对比例 6	5:5	0.19	60	124	4.534	0.5461
对比例 7	5:5	反应凝胶，团聚在一起				
对比例 8	5:5	酸性较大，易凝胶				
对比例 9	5:5	0.197	67	82	4.6589	0.5124
对比例 10	0.5:5	0.76	48	135	7.6325	0.3804

从上述数据可以看出，本发明制备得到的快速 3D 打印用硅树脂，具有低粘度、高固含量、快速打印等优异性能，制备的光固化树脂粘度在 20~70 cps，且打印速度快，单层曝光时间最短为 1 s，临界曝光量小于 5.5 mJ/cm²。可以广泛应用于 3D 打印用材料的制备。

5 本发明制备得到的快速 3D 打印用硅树脂，其双键含量及双键转化率等会影响固化深度及固化所需的辐照光强。在相同辐照光强下，固化深度越深，固化效果越好，双键转化率高。临界曝光量越低，其所需固化的辐照光强也就越低，打印速度就快。

10 从实施例 3 和对比例 1、对比例 2 可以看出，对比例 1 中去离子水与硅烷偶联剂的摩尔比为 1 时，合成硅树脂的过程中不易控制，去离子水的量较少时，硅烷偶联剂水解不完全，产物分层，容易凝胶；对比例 2 中去离子水与硅烷偶联剂的摩尔比为 3 时，合成硅树脂的过程中去离子水的过量，会生成分子量较大的硅树脂，产生大分子环状结构，易凝胶，且储存稳定性差。

15 从实施例 3 和对比例 3~5 可以看出，对比例 3 中，反应温度为 65℃时，合成的硅树脂的粘度过大，且产物硅树脂储存稳定性不好，易凝胶；对比例 4 中，当反应温度为 85℃时，合成硅树脂的过程中容易凝胶，制备的硅树脂粘度大，流平性差，不利于光固化 3D 打印。对比例 5 中，反应温度为 30℃时，反应时间过长，通过普通红外测试基本未水解，会导致双键含量、及转化率很低，导致临界曝光量高，固化深度浅。

20 从实施例 3 和对比例 6 和对比例 7 可以看出，对比例 6 中，选择甲酸作为催化剂所合成的硅树脂粘度过高，储存稳定性相对于冰醋酸作为催化剂较差，且树脂的流平性不好，不利于光固化 3D 打印。对比例 7 中，选择盐酸作为催化剂合成的硅树脂后处理中团聚在一起，催化效果强，缩聚反应剧烈，交联网络密集导

致团聚，形成白色絮状，无法进行后处理，无法进行 3D 打印。

从实施例 3 和对比例 8 和对比例 9 可以看出，对比例 8 中，当反应的 pH 值为 1~3 时，此时反应体系中酸性过高，水解未反应就会发生缩聚反应，导致合成硅树脂过程中速度过快，易凝胶，产物外观会呈现乳白色无法进行 3D 打印；对
5 比例 9 中，反应的 pH 为 6 时，能够促进水解和缩聚反应，但对其产物硅树脂预聚物的光固化动力学测试，与实施例 3 对比，实施例 3 更适合进行 3D 打印。

显然，本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例，而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进
10 等，均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
- S1. 单分散纳米二氧化硅粒子的制备：硅源水溶液水解得到溶液 A；
- S2. 硅树脂预聚物的制备：将冰醋酸和醇水溶液加入到溶液 A 中，再加入硅
5 源和具有碳碳双键的硅烷偶联剂，水解、共聚反应制备成活性预聚物；经冷却、
分液、干燥、旋蒸后得到硅树脂预聚物；
- S3. 快速 3D 打印用硅树脂的制备：将光引发剂与 S2 中的硅树脂预聚物混合
均匀，得到快速 3D 打印用硅树脂；
- 其中，S1 中，硅源为正硅酸乙酯和/或正硅酸甲酯；
- 10 S2 中，硅源和硅烷偶联剂的摩尔比为 (1~7) : 5；
硅源和硅烷偶联剂中有机硅氧烷摩尔比之和与水的摩尔比为 1 : (1.5~2.5)；
水解反应温度为 40~55 °C，溶液 A 的 pH 值为 3~4。
2. 如权利要求 1 所述快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，其特征在于，S2
中，硅源和硅烷偶联剂的摩尔比为 (3~5) : 5。
- 15 3. 如权利要求 1 所述快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，其特征在于，S2
中，反应温度为 45~50 °C。
4. 如权利要求 1 所述快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，其特征在于，S2
中，溶液 A 的 pH 值为 3.3~3.4。
5. 如权利要求 1 所述快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，其特征在于，硅烷
20 偶联剂为 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷或 γ -(2,3-
环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷中的一种或几种。
6. 如权利要求 1 所述快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，其特征在于，光引
发剂为 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙酯、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮或 1-羟基
环己基苯基甲酮中的一种或几种。
- 25 7. 如权利要求 1 所述快速 3D 打印用硅树脂的制备方法，其特征在于，所述
醇水溶液中的醇为异丙醇、甲醇或乙醇中的一种或几种。
8. 如权利要求 1~7 任一项所述快速 3D 打印用硅树脂的制备方法制备得到的
快速 3D 打印用硅树脂。
9. 如权利要求 8 所述快速 3D 打印用硅树脂，其特征在于，所述快速 3D 打
30 印用硅树脂的粘度为 20~70 cps。

10. 一种权利要求 9 所述快速 3D 打印用硅树脂在制备 3D 打印用材料中的应用。