

(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
2019 年 2 月 7 日 (07.02.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/024580 A1

(51) 国际专利分类号:
C09D 11/30 (2014.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/088167

(22) 国际申请日: 2018 年 5 月 24 日 (24.05.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710648852.5 2017 年 8 月 1 日 (01.08.2017) CN

(71) 申请人: 珠海赛纳打印科技股份有限公司(ZHUHAI SEINE TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省珠海市香洲区珠海大道 3883 号 01 栋 7 楼 A 区, Guangdong 519060 (CN)。

(72) 发明人: 王丽坤 (WANG, Likun); 中国广东省珠海市香洲区珠海大道 3883 号 01 栋 7 楼 A 区, Guangdong 519060 (CN)。

(74) 代理人: 北京同立钧成知识产权代理有限公司(LEADER PATENT & TRADEMARK FIRM); 中国北京市海淀区西直门北大街 32 号枫蓝国际 A 座 8F-6, Beijing 100082 (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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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))。

(54) **Title:** PHOTOCURABLE TRANSPARENT INK COMPOSITION FOR THREE-DIMENSIONAL MOLDING AND PREPARATION METHOD AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 三维成型用光固化透明墨水组合物及其制备方法和应用

(57) **Abstract:** A photocurable transparent ink composition for three-dimensional molding, comprising the following components in parts by weight: 60-125 parts of a photocuring agent, 0.01-5 parts of a yellowing adjusting agent, 0.5-5 parts of a photoinitiator, and 0.5-5 parts of an additive. The yellowing adjusting agent can absorb light with a wavelength range of 560-650 nm, so that the ink composition is transparent. The photocurable transparent ink composition for three-dimensional molding can prevent yellowing of a printed product and make the printed product show a whiter, more transparent, and brighter appearance.

(57) **摘要:** 三维成型用光固化透明墨水组合物, 包括如下重量份的组分: 光固化剂 60-125 份, 黄变调节剂 0.01-5 份, 光引发剂 0.5-5 份和助剂 0.5-5 份; 其中, 黄变调节剂能够吸收 560nm-650nm 波长范围的光以使墨水组合物呈透明。该三维成型用光固化透明墨水组合物能够避免打印制品黄变, 并使打印制品呈现更白、更透、更亮的外观。



WO 2019/024580 A1

三维成型用光固化透明墨水组合物及其制备方法和应用

技术领域

- 5 本发明属于三维成型技术领域，具体涉及一种三维成型用光固化透明墨水组合物及其制备方法和应用。

背景技术

- 10 根据固化源的不同，三维成型用墨水可分为光固化墨水和温度固化墨水。温度固化墨水中通常含有蜡组分，其通过将环境温度降至蜡的熔点温度以下从而使墨水固化；然而，温度固化墨水存在需对喷墨打印温度进行严格控制、打印制品在高温下易熔融或变形等缺陷，从而使其在应用范围上受到一定的限制。光固化墨水中通常含有光引发剂和光固化剂（例如低聚物/齐聚物、单体等），光引发剂在光的照射下被激发产生自由基或阳离子，自由基或阳离子促使光固化剂发生聚合反应从而使墨水固化。

- 15 此外，根据着色剂的不同（即染料和/或颜料的颜色不同），三维成型用墨水可分为青色墨水、品红色墨水、黄色墨水、黑色墨水、白色墨水、透明墨水（即不含或基本不含染料和/或颜料的墨水）等。透明墨水打印制品容易发生黄变，黄变的主要引发因素包括：1）墨水中的光引发剂在分解后产生的醌类结构使打印制品产生黄变；2）光引发剂自身具有黄色，其在光固化过程中未完全反应，残留的光引发剂使打印制品产生黄变；3）光引发剂在光照射后产生的具有较高活性的自由基导致墨水中已经聚合的分子链断裂产生具有共轭结构的物质，从而使打印制品产生黄变；4）墨水中的主体树脂组分老化产生共轭双键、羰基、含氮基团等物质，一定数量的共轭双键以及羰基或含氮基团物质在分解时产生的有色胺类物质使打印制品物质黄变。

- 20 由于引发透明墨水打印制品黄变的因素种类多样，因此透明墨水一直以来成为三维成型用墨水研究的难点。

发明内容

- 30 本发明提供一种三维成型用光固化透明墨水组合物及其制备方法和应用，该三维成型用光固化透明墨水组合物能够避免打印制品黄变，并使打印制品呈现更白、更透、更亮的外观。

 本发明提供一种三维成型用光固化透明墨水组合物，包括如下重量份的组分：光固化剂 60-125 份，黄变调节剂 0.01-5 份，光引发剂 0.5-5 份和助剂 0.5-5 份；其中，所述黄变调节剂能够吸收 560nm-650nm 波长范围的光以使三维成型用光固化透明墨水组合物呈透明。

- 35 在本发明中，560nm-650nm 波长范围的光为黄光及与黄光近似的光（例如黄绿光等）；黄变调节剂能够吸收 560nm-650nm 波长范围的光，即能够反射 560nm-650nm 波长范围的光的互补光（例如蓝光和紫光）。本发明的三维成型用光固化透明墨水组

合物，通过添加能够吸收 560nm- 650nm 波长范围的光的黄变调节剂，从而通过光的互补原理克服打印制品的黄变问题，该方式不受黄变引发因素的限制，不仅可以解决各种引发因素所致的黄变问题，此外对墨水组合物组分的颜色要求低，扩大了墨水组合物的原料选择范围。

5 可以理解的是，黄变调节剂能够吸收 560nm-650nm 波长范围的光，即黄变调节剂的最大吸收峰为 560nm-650nm；在本发明中，最大吸收峰是采用岛津 UV-2450 紫外分光光度计测定得到的，其中测试样品池光程为 10mm。

本发明对黄变调节剂的具体类型不作严格限制，例如可以选自能够与光固化剂发生光固化反应的最大吸收峰为 560nm-650nm 的光固化齐聚物、不能与光固化剂发生光固化反应的最大吸收峰为 560nm-650nm 的着色剂和具有还原性质的最大吸收峰为 560nm-650nm 的化合物中的一种或多种。

具体地，最大吸收峰为 560nm-650nm 的光固化齐聚物可以是蓝相（即蓝色）丙烯酸酯齐聚物；例如沙多玛公司的 CNUVE151NS，长兴公司的 DR-W402、DR-W403、DR-W406HV 等。

15 最大吸收峰为 560nm-650nm 的着色剂可以是染料和颜料中的一种或多种，在墨水组合物中所占重量份 ≤ 0.02 份；本发明中着色剂的含量是以着色剂本身的固含量来计算的；优选地，着色剂可以为自分散型纳米级有机颜料色浆，例如偶氮色淀红 PR57：1、金光红 PR21、金光红 PR53：1、耐晒大红 PR48：1、耐晒大红 PR48：2、立索尔大红 PR49：1、立索尔大红 PR49：2、颜料红 G（PR37）、颜料红 171（PR171）、
20 颜料红 PR122、颜料紫 PL（PV23）、酞菁蓝（PB15：3、PB15：4）、靛蒽酮（PB60）等。

具有还原性质的最大吸收峰为 560nm-650nm 的化合物例如可以为亚甲基蓝、Co 水等。

在本发明中，光固化剂可以在 350nm-700nm 之间没有吸收峰，此时光固化剂呈
25 无色透明。此外，光固化剂也可以具有微弱吸收峰，在光固化剂具有微弱吸收峰时，光固化剂的透光率 $\geq 80\%$ ；此时光固化剂可以略带黄色或与黄光近似的颜色。

在本发明的具体方案中，光固化剂可以选自光固化齐聚物和光固化单体中的一种或多种；优选地，光固化剂包括光固化齐聚物和光固化单体，并且光固化剂中光固化齐聚物与光固化单体的质量配比可以为（35-65）：（25-60）。其中，光固化齐聚物可以为透明光固化齐聚物，光固化单体可以为透明光固化单体。优选地，光固化剂在三维成型用光固化透明墨水组合物中的重量份为 90-95 份。

特别是，可以将光固化齐聚物的质量含量控制在墨水组合物总质量的 35%以上，该墨水组合物在进行光固化反应时打印制品的收缩小，从而避免了采用大量单体聚合时产生的收缩。

35 具体地，透明光固化齐聚物可以为透明丙烯酸酯齐聚物、透明环氧齐聚物等。其中，透明丙烯酸酯齐聚物可以为脂肪族聚氨酯丙烯酸酯齐聚物、环氧丙烯酸酯齐聚物、纯丙烯酸酯齐聚物、有机硅丙烯酸酯齐聚物等。

在本发明中，所述脂肪族聚氨酯丙烯酸酯齐聚物指的是分子结构中烃基为直链结构且含有氨酯键——NHCOO——的低聚物，其能够在高分子链间形成多种氢键，从而使固化膜

具有优异的耐磨性、柔韧性和断裂伸长率，综合性能较佳。具体地，脂肪族聚氨酯丙烯酸酯齐聚物例如可以为沙多玛公司的 CN966J75 NS、CN8007 NS、CN8011 NS、CN9006 NS、CN9007、CN9010 NS、CN9178 NS、CN963B80、CN985B88 等；台湾长兴公司的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯齐聚物 6106、6113、6115J-80、6131-1、6150-100、6170、6217、DR-U021、
5 DR-E850 等；润奥公司的 Unicryl R-7162、UT70046；锐昂公司的 4425、4256、G1122、Genomer 4297；广州城蓝公司的 CM8292、CM6030、CM8300、CM0613；古迪公司的 Greatech GT8440、Greatech GT-8220、Greatech GT-8239、Miramer PU340、Miramer PU2100、Miramer PU5000 等。

在本发明中，所述环氧丙烯酸酯齐聚物可以由环氧树脂与丙烯酸经开环酯化制得，其
10 具有较高的刚性、强度和热稳定性；优选地，环氧丙烯酸酯齐聚物可以为双酚 A 环氧丙烯酸酯，例如沙多玛公司的 CN104 NS、CN104A80 NS、CN101 NS、CN115 NS；台湾长兴公司的 621A-80、6219-100、624B-80 等。

在本发明中，所述纯丙烯酸酯齐聚物具有良好的柔韧性和耐溶剂性，对各种基材都具有
15 良好的附着力。具体地，纯丙烯酸酯齐聚物例如可以为台湾长兴公司的 6530B-40、DR-A815、DR-A830、DR-A845、DR-A870 等。

在本发明中，所述有机硅丙烯酸酯齐聚物为以 Si-O 键为主链结构的丙烯酸酯聚合物，其具有低黄变性、低粘度、低气味等特点。具体地，有机硅丙烯酸酯齐聚物可以为氰特公司的 EB350、EB1360；长兴公司的 6225；博兴科技的 B-816、B-818；优西比公司的 EB350、EB1360 等。

在本发明中，所述透明环氧齐聚物为用于阳离子体系中的低聚物，优选为脂肪族环氧树脂，其气味小、粘度和收缩率低，具有柔韧性好、耐磨性和透明度好等优点，此外对塑料和金属具有优异的附着力。具体地，透明环氧齐聚物可以为陶氏化学的 UVR6110、UVR6105、UVR6128、UVR6100、UVR6216；优西比的 UVACURE1500、UVACURE1534、UVACURE156 等。

在本发明中，透明光固化单体可以为透明丙烯酸酯单体、阳离子型单体等。

具体地，所述透明丙烯酸酯单体可以为不含苯环结构的丙烯酸酯单体，从而避免打印制品发黄及老化。此外，所述透明丙烯酸酯单体可以是脂肪族丙烯酸酯单体，并且丙烯酸酯单体中所含有的共轭键数目优选为不超过 5 个，丙烯酸酯单体可以为不含有 5 个以上的 -C=C-、-N=N-、-N=O-或-C=S-等的单体。

进一步地，所述脂肪族丙烯酸酯单体可以选自单官能团脂肪族丙烯酸酯单体、双官能团脂肪族丙烯酸酯单体、多官能团脂肪族丙烯酸酯单体和环烷烃丙烯酸酯单体中的一种或多种。

具体的，单官能团脂肪族丙烯酸酯单体可以为以下单体：丙烯酸异癸酯，例如台湾长兴公司的 EM219、EM2191、EM309 等；丙烯酸月桂酯，例如台湾长兴的
35 EM215 等；丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯，例如 DSM 公司的 EOEOEA、长兴的 EM211 等。

双官能团脂肪族丙烯酸酯单体可以为以下单体：双官能丙二醇类二丙烯酸酯，

例如二丙二醇二丙烯酸酯 (DPGDA)、二缩三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA); 其它二醇类二丙烯酸酯, 例如 1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA)。更具体地, 二丙二醇二丙烯酸酯 (DPGDA) 可以为沙多玛公司的 SR508 NS, 长兴的 EM222 等; 二缩三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA) 可以为沙多玛公司的 SR306 NS, 长兴的 EM223 等; 1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA) 可以为沙多玛的 SR238 NS, 长兴的 EM221, DSM 公司的 HDDA 等。

三官能团脂肪族丙烯酸酯单体可以为乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)、丙氧化甘油三丙烯酸酯等; 其中, 乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 可以为长兴的 EM2382 等, 丙氧化甘油三丙烯酸酯可以为长兴的 EM2387 等。

多官能团脂肪族丙烯酸酯单体可以为二季戊四醇五丙烯酸酯, 例如沙多玛的 SR399 LV NS 等; 特别是, 多官能团脂肪族丙烯酸酯单体优选为不超过五官能团的脂肪族丙烯酸酯单体, 否则会影响打印 3D 产品的体积收缩。

环烷烃丙烯酸酯单体可以是 3,3,5-三甲基环己烷丙烯酸酯、丙烯酸异冰片酯 IBOA、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯等; 其中, 3,3,5-三甲基环己烷丙烯酸酯可以为沙多玛的 SR420、长兴的 EM2104 等; 丙烯酸异冰片酯 IBOA 可以为沙多玛的 SR506 NS, 长兴的 EM70, 大阪化学的 IBXA 等; 三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯可以为沙多玛的 SR833S, 长兴的 EM2204 等。

进一步地, 所述阳离子型单体可以为氧杂环丁烷类化合物、乙烯基醚类化合物; 其中, 乙烯基醚类化合物的碳碳双键是富电子双键, 其反应活性高, 能进行自由基聚合、阳离子聚合和电荷转移复合物交替共聚, 从而可应用于多种辐射固化体系。

具体地, 氧杂环丁烷类化合物可以为 3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-[(2-乙基己氧基)甲基]氧杂环丁烷、3,3-(氧基双双亚甲基-双-(3-乙基)氧杂环丁烷、1,4-双[(3-乙基-3-氧亚甲基氧杂环丁烷)甲基]苯、3-乙基-3-(苯氧基)甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-(对氟苯氧基)甲基氧杂环丁烷, 例如常州强力公司开发的 MOX-101、MOX-102、MOX-103、MOX-104 等。

乙烯基醚类化合物可以为三乙二醇二乙烯基醚 DVE-3、1,4-环己基二甲醇二乙烯基醚 CHVE、4-羟丁基乙烯基醚 HBVE、十二烷基乙烯基醚 DDVE 等。

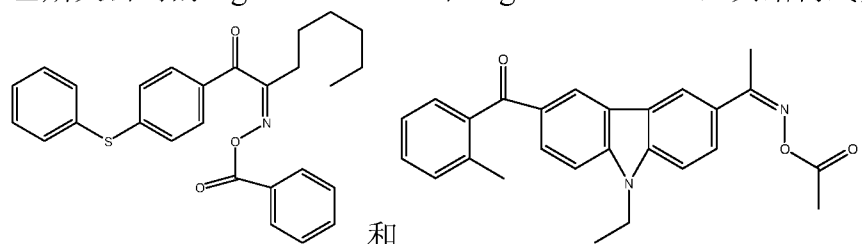
特别是, 本发明的光固化剂在选自多种透明光固化单体时, 即光固化剂为多种透明丙烯酸酯单体和/或多种阳离子型单体的混合物时, 含量最多的那一种单体的粘度在 25℃时须小于 15 cps。

值得注意的是, 当本发明中的透明光固化单体组分是选自多种透明光固化单体的化合物时, 即是多种丙烯酸酯单体和/或多种阳离子型单体的化合物的混合物时, 其中含量最多的那一种单体化合物的粘度在 25℃时要小于 15 cps。

在本发明中, 光引发剂可以为紫外光引发剂; 其中, 紫外光引发剂可以为自由基光引发剂和阳离子光引发剂中的一种或多种。

具体地, 自由基光引发剂可以为如下引发剂: 酰基膦氧化物, 例如 2,4,6-三甲基苯甲酰基-乙氧基-苯基氧化膦 (商品名为 TEPO)、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦 (商品

名为 TPO)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(商品名为 819)等; α -羟基酮类引发剂,例如 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(商品名为 1173)、1-羟基-环己基苯甲酮(商品名为 184)、2-羟基-2-甲基-1-对羟乙基醚基苯基丙酮(商品名为 2959)等; 脞酯类引发剂,例如巴斯夫公司的 Irgacure OXE 01 和 Irgacure OXE 02, 其结构式分别为:



具体地, 阳离子光引发剂可以为二芳基碘鎓盐、三芳基硫鎓盐、烷基硫鎓盐、芳茂铁盐等。其中, 二芳基碘鎓盐例如可以为双十二烷基苯碘鎓盐、长链烷氧基二苯基碘鎓盐等; 三芳基硫鎓盐的热稳定性比二芳基碘鎓盐好, 加热至 300℃ 不分解, 光引发活性高, 例如可以为陶氏化学的 UV1 6974、UV1 6976、UV1 6990、UV1 6992 等; 芳茂铁盐中最具代表性的为 η^6 -异丙苯茂铁六氟磷酸盐, 例如巴斯夫公司的 Irgacure 250、Irgacure 261 等。

在本发明中, 助剂可以选自增韧剂、消泡剂、稳定剂和表面活性剂中的一种或多种。

具体地, 增韧剂可以为聚己内酯三元醇及多元醇类产品, 例如易生公司的 305T、205N, 古迪公司的 Greatch GT8003 等。

消泡剂主要用于消除过滤及打印过程中所产生的气泡, 避免产生的气泡影响打印流畅性; 消泡剂可以为不含有机硅类的聚合物, 例如迪高的不含有机硅消泡剂 TEGO Airex 920、TEGO Airex 921 等。

稳定剂(即阻聚剂)用于防止墨水组合物发生沉积, 从而保证墨水组合物储存过程中的稳定性; 本发明对稳定剂的种类不作严格限制, 只要能满足前述要求即可。稳定剂例如可以为锐昂公司的 GENORAD 16、GENORAD 18、GENORAD 20、GENORAD 22, 精德化学的烷基丙烯酸磷酸酯 PM2010, TCI 公司的阻聚剂 ZJ-701, 巴斯夫的 Tinuvin234、Tinuvin770、Irganox245、氰特 S100、氰特 130 等, 汽巴的 Irgastab UV10、Irgastab UV 22 等。

表面活性剂主要用于有效降低墨水的表面张力, 改善墨水的流平性; 特别是, 表面活性剂还可以参与光固化反应, 从而使打印制品呈现透明的外观。具体地, 表面活性剂可以为能够辐射交联的有机硅丙烯酸酯和改性聚硅氧烷类聚合物中的一种或多种。其中, 能够辐射交联的有机硅丙烯酸酯可以为迪高公司的 TEGO RAD 2010、2011、2100、2200N、2250 等, 能够辐射交联的有机硅丙烯酸酯能参与光固化反应并发生交联反应, 从而有利于抑制打印制品的发朦等现象; 改性聚硅氧烷聚合物可以为毕克公司的 BYK-333、BYK-371、BYK-377, 迪高公司的 Tego wet 270、Tego Glide 450 等。

本发明一实施方式的三维成型用光固化透明墨水组合物, 以墨水组合物总重量为 100%计, 包括: 透明光固化齐聚物 35-65%, 透明光固化单体 25-60%, 黄变调节

剂 0.01-5%，光引发剂 0.5-5%，助剂 0.5-5%；其中，所述黄变调节剂能够吸收 560nm-650nm 波长范围的光以使三维成型用光固化透明墨水组合物呈透明。

进一步地，本发明的三维成型用光固化透明墨水组合物在室温（例如 25℃）下的粘度为 25-70cps，表面张力为 20-30dyn；在喷射温度（40-60℃）下的粘度为 9-14cps，表面张力为 20-35dyn。

此外，本发明的三维成型用光固化透明墨水组合物可以不含挥发性溶剂；特别是，本发明的三维成型用光固化透明墨水组合物中的所有组分均可以参与光固化反应。此时，墨水组合物无 VOC 排放，不会造成环境污染。

本发明的三维成型用光固化透明墨水组合物的适用条件宽泛，不仅适用于高粘度光固化树脂组合物（例如 SLA 树脂），还适用于三维喷墨打印的光固化墨水；特别是，本发明的三维成型用光固化透明墨水组合物可以在低温（例如 40-60℃）下进行喷墨打印，打印流畅性好，同时延长了打印头的使用寿命。

本发明还提供上述三维成型用光固化透明墨水组合物的制备方法，包括如下步骤：

- 1) 将 60-125 份的光固化剂与 0.5-5 份的助剂混合均匀，得到第一混合物；
- 2) 向所述第一混合物中加入 0.5-5 份的光引发剂，使光引发剂完全溶解，得到第二混合物；
- 3) 向所述第二混合物中加入 0.01-5 份的黄变调节剂至混合体系呈透明，得到第三混合物；
- 4) 对所述第三混合物进行过滤，收集滤液。

本发明对步骤 1) 中各成分的添加顺序不作严格限制；特别是，本发明可以采用微孔滤膜对所述第三混合物进行二级过滤；其中，第一级过滤采用孔径为 0.45μm 的玻璃纤维膜进行，第二级过滤采用孔径为 0.22μm 的聚丙烯膜（简称 PP 膜）进行。通过逐级过滤方式，使前一次过滤的微孔滤膜的孔径大于后一次过滤的微孔滤膜的孔径，并使最后一次过滤的微孔滤膜的孔径小于喷墨打印过程中打印喷头喷孔的孔径，有利于保证墨水组合物的稳定性，并且有利于墨水组合物的液化和喷射。

进一步地，本发明的制备方法还可以包括对所述滤液进行脱气，得到所述三维成型用光固化透明墨水组合物。具体地，脱气处理的操作方式可以选自减压脱气、常压脱气和加热脱气中的一种；此外，脱气处理的时间可以不低于 1h，例如可以为 1-3h。通过对墨水组合物进行脱气处理，可以使墨水组合物在使用过程中的流畅性好，不会因为墨水组合物中气泡的干扰而引起打印断线，最终影响 3D 物体的成型精度。

在本发明中，可以理解的是，三维成型用光固化透明墨水组合物的制备需在所选用光引发剂的引发波长范围之外的环境下进行，从而避免环境中的光诱发墨水组合物中的成分发生聚合反应。

本发明的三维成型用光固化透明墨水组合物的制备方法，通过混合、过滤即可完成，操作简单易行，不仅能够形成稳定的墨水组合物，还能够保证墨水组合物的液化以及喷射，使墨水组合物的使用更加方便，特别适合用于 3D 物体的打印。

本发明还提供一种三维成型方法，采用上述三维成型用光固化透明墨水组合物

进行三维喷墨打印，得到打印制品；其中，进行三维喷墨打印时的喷射温度为40-60℃。

进一步地，利用本发明三维成型方法成型的打印制品（尺寸例如可以为50mm×50mm×2mm），其色相范围为L值80-90，a值-1.00-2.00，b值-10.00-0。

- 5 本发明的三维成型方法利用上述三维成型用光固化透明墨水组合物进行成型，在三维成型过程中，界面层墨水组合物被紫外光照射，当墨水组合物中的黄变调节剂为最大吸收峰在560nm-650nm的光固化齐聚物和具有还原性质的最大吸收峰在560nm-650nm的化合物中的至少一种时，该黄变调节剂参与光固化反应中，与墨水组合物中的光固化剂发生化学反应而使墨水组合物固化，黄变调节剂所反射出的蓝光或紫光与固化后形成的物体所具有的黄光或其近似光进行叠加，互补形成白光，
- 10 从而使物体反射到人眼的白光增加，此时肉眼观察到的打印物体明显变得亮白通透；当墨水组合物中黄变调节剂为最大吸收峰在560nm-650nm的着色剂时，该着色剂不参与光固化反应而起色光调节剂的作用，着色剂所反射的蓝光或紫光与固化后形成的物体所具有的黄光或其近似光进行叠加，互补形成白光，从而使物体反射到人眼的白光增加，此时肉眼观察到的打印物体明显变得亮白通透。
- 15

具体实施方式

- 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明的实施例，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本
- 20 发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

实施例1

- 25 本实施例的三维成型用光固化透明墨水组合物，由如下重量份的组分组成：

脂肪族聚氨酯丙烯酸酯齐聚物 CM0613（光固化齐聚物）	50g
三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯 EM2204（光固化单体）	16g
丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯 EOEOEA（光固化单体）	28.2g
蓝相丙烯酸酯齐聚物 CNUVE151NS（黄变调节剂）	4.7g
TPO（自由基光引发剂）	0.58g
GENORAD16（稳定剂）	0.5g
BYK-377（表面活性剂）	0.02g

其中，采用紫外分光光度计测定黄变调节剂的最大吸收峰，结果见表1。

上述三维成型用光固化透明墨水组合物的制备方法如下：

1、将 50g 脂肪族聚氨酯丙烯酸酯齐聚物 CM0613、16g 三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯 EM2204、28.2g 丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯 EOEOEA、0.02g BYK-377 以及 0.5g GENORAD16 置于玻璃容器中，采用搅拌器搅拌至混合均匀，得到第一混合物。

5 2、向上述第一混合物中加入 TPO 自由基光引发剂 0.58g，继续搅拌至自由基光引发剂完全溶解，得到第二混合物。

3、向上述第二混合物中加入 4.7g 黄变调节剂蓝相丙烯酸酯齐聚物 CNUVE151NS，继续搅拌至所有添加物完全融合，得到透明的第三混合物。

4、采用 0.45 μ m 的玻璃纤维膜对上述第三混合物进行第一级过滤，随后采用 0.22 μ m 的 PP 膜进行第二级过滤，得到滤液。

10 5、在 0.1MPa 的真空度下，对上述滤液减压抽滤 1 小时以除去滤液中的气泡，得到三维成型用光固化透明墨水组合物。

分别采用 DV-I 数显粘度计和 BZY-1 全自动表面张力仪测定上述制备的三维成型用光固化透明墨水组合物的粘度和表面张力，结果见表 1。

15 实施例 2

本实施例的三维成型用光固化透明墨水组合物，由如下重量份的组分组成：

脂肪族聚氨酯丙烯酸酯齐聚物 Unicryl R-7162（光固化齐聚物）	41g
有机硅 UV 树脂齐聚物 6225（光固化齐聚物）	24g
3,3,5-三甲基环己烷丙烯酸酯 SR420（光固化单体）	25.2g
TPO（酰基膦氧化物自由基光引发剂）	1.8g
819（双（2,4,6-三甲基苯甲酰基）苯基氧化膦，自由基光引发剂）	3.0g
Greatch GT8003（增韧剂）	4.2g
TEGO Airex 920（消泡剂）	0.586g
ZJ-701（稳定剂）	0.2g
金光红（PR21）（红色颜料，黄变调节剂）	0.006g
酞菁蓝（PB15：4）（蓝色颜料，黄变调节剂）	0.008g

其中，采用紫外光分光光度计测定黄变调节剂混合物（即金光红（PR21）与酞菁蓝（PB15：4）的混合物）的最大吸收峰，结果见表 1。

上述三维成型用光固化透明墨水组合物的制备方法如下：

20 1、将 41g 脂肪族聚氨酯丙烯酸酯齐聚物 Unicryl R-7162、24g 有机硅 UV 树脂齐聚物 6225、25.2g 3,3,5-三甲基环己烷丙烯酸酯 SR420、4.2g Greatch GT8003、0.586g TEGO Airex 920 以及 0.2g ZJ-701 置于玻璃容器中，采用搅拌器搅拌至混合均匀，得到第一混合物。

2、向上述第一混合物中加入 1.8g 光引发剂 TPO 和 3.0g 光引发剂 819，继续搅拌至自由基光引发剂完全溶解，得到第二混合物。

25 3、向上述第二混合物中加入 0.006g 金光红（PR21）和 0.008g 酞菁蓝（PB15：4），继续搅拌至所有添加物完全融合，得到透明的第三混合物。

4、采用 0.45 μ m 的玻璃纤维膜对上述第三混合物进行第一级过滤，随后采用 0.22 μ m 的 PP 膜进行第二级过滤，得到滤液。

5、在 0.1MPa 的真空度下，对上述滤液减压抽滤 2 小时以除去滤液中的气泡，得到三维成型用光固化透明墨水组合物。

5 分别采用 DV-I 数显粘度计和 BZY-1 全自动表面张力仪测定上述制备的三维成型用光固化透明墨水组合物的粘度和表面张力，结果见表 1。

实施例 3

本实施例的三维成型用光固化透明墨水组合物，由如下重量份的组分组成：

脂肪族聚氨酯丙烯酸酯齐聚物 CN985B88（光固化齐聚物）	28g
纯丙烯酸酯齐聚物 DR-A870（光固化齐聚物）	8.4g
1,6-己二醇二丙烯酸酯 EM221（光固化单体）	58g
TEPO（酰基膦氧化物自由基光引发剂）	1.6g
184（ α -羟基酮类自由基光引发剂）	1.2g
改性聚硅氧烷聚合物 BYK-333（表面活性剂）	0.5g
有机硅丙烯酸酯 TEGO RAD 2011（表面活性剂）	1.6g
GENORAD 20（稳定剂）	0.6g
亚甲基蓝（黄变调节剂）	0.1g

10 其中，采用紫外光分光光度计测定黄变调节剂的最大吸收峰，结果见表 1。

上述三维成型用光固化透明墨水组合物的制备方法如下：

15 1、将 28g 脂肪族聚氨酯丙烯酸酯齐聚物 CN985B88、8.4g 纯丙烯酸酯齐聚物 DR-A870、58g 1,6-己二醇二丙烯酸酯 EM221、0.5g 改性聚硅氧烷聚合物 BYK-333、1.6g 有机硅丙烯酸酯 TEGO RAD 2011 以及 0.6g GENORAD 20 置于玻璃容器中，采用搅拌器搅拌至混合均匀，得到第一混合物。

2、向上述第一混合物中加入 1.6g 自由基光引发剂 TEPO 和 1.2g 自由基光引发剂 184，继续搅拌至自由基光引发剂完全溶解，得到第二混合物。

3、向上述第二混合物中加入 0.1g 黄变调节剂亚甲基蓝，继续搅拌至所有添加物完全融合，得到透明的第三混合物。

20 4、采用 0.45 μ m 的玻璃纤维膜对上述第三混合物进行第一级过滤，随后采用 0.22 μ m 的 PP 膜进行第二级过滤，得到滤液。

5、在 50℃ 下对上述滤液进行脱气处理 30min 以除去滤液中的气泡，得到三维成型用光固化透明墨水组合物。

25 分别采用 DV-I 数显粘度计和 BZY-1 全自动表面张力仪测定上述制备的三维成型用光固化透明墨水组合物的粘度和表面张力，结果见表 1。

实施例 4

本实施例的三维成型用光固化透明墨水组合物，由如下重量份的组分组成：

脂肪族环氧树脂 UVR6110（光固化齐聚物）	35g
MOX-101（氧杂环丁烷类单体，光固化单体）	32g
三乙二醇二乙烯基醚 DVE-3（光固化单体）	26g
UV1 6976（阳离子光引发剂）	2.6g
305T（增韧剂）	3.8g
TEGO Airex 921（消泡剂）	0.388g
PM2010（稳定剂）	0.2g
颜料紫 PL（PV23）（黄变调节剂）	0.005g
酞菁蓝（PB15：3）（蓝色颜料，黄变调节剂）	0.007g

其中，采用紫外分光光度计测定黄变调节剂混合物（即颜料紫 PL（PV23）与酞菁蓝（PB15：3）的混合物）的最大吸收峰，结果见表 1。

上述三维成型用光固化透明墨水组合物的制备方法如下：

- 5 1、将 35g 脂肪族环氧树脂 UVR6110、32g MOX-101、26g 三乙二醇二乙烯基醚 DVE-3、3.8g 305T、0.388g TEGO Airex 921 以及 0.2g PM2010 置于玻璃容器中，采用搅拌器搅拌至混合均匀，得到第一混合物。
- 2、向上述第一混合物中加入 2.6g 阳离子光引发剂 UV1 6976，继续搅拌至自由基光引发剂完全溶解，得到第二混合物。
- 10 3、向上述第二混合物中加入 0.005g 颜料紫 PL（PV23）和 0.007g 酞菁蓝（PB15：3），继续搅拌至所有添加物完全融合，得到透明的第三混合物。
- 4、采用 0.45 μ m 的玻璃纤维膜对上述第三混合物进行第一级过滤，随后采用 0.22 μ m 的 PP 膜进行第二级过滤，得到滤液。
- 15 5、在常压下将上述滤液静置 3h 以除去滤液中的气泡，得到三维成型用光固化透明墨水组合物。

分别采用 DV-I 数显粘度计和 BZY-1 全自动表面张力仪测定上述制备的三维成型用光固化透明墨水组合物的粘度和表面张力，结果见表 1。

实施例 5

20 本实施例的三维成型用光固化透明墨水组合物，由如下重量份的组分组成：

双酚 A 环氧丙烯酸酯 CN115 NS（光固化齐聚物）	20g
环氧树脂 UVR6105（光固化齐聚物）	30g
1,4-环己基二甲醇二乙烯基醚 CHVE（光固化单体）	20g
丙烯酸异冰片酯 IBOA（光固化单体）	20g
蓝相丙烯酸酯齐聚物 DR-W402（黄变调节剂）	2.6g
UV1 6974（阳离子光引发剂）	2.5g

TPO（酰基膦氧化物自由基光引发剂）	2g
305T（增韧剂）	2.7g
PM2010（稳定剂）	0.2g

其中，采用紫外光分光光度计测定黄变调节剂的最大吸收峰，结果见表 1。

上述三维成型用光固化透明墨水组合物的制备方法如下：

5 1、将 20g 双酚 A 环氧丙烯酸酯 CN115 NS、30g 环氧树脂 UVR6105、20g 1,4-环己基二甲醇二乙烯基醚 CHVE、20g 丙烯酸异冰片酯 IBOA、2.7g 305T 以及 0.2g PM2010 置于玻璃容器中，采用搅拌器搅拌至混合均匀，得到第一混合物。

2、向上述第一混合物中加入 2.5g UV1 6974 和 2g TPO，继续搅拌至自由基光引发剂完全溶解，得到第二混合物。

3、向上述第二混合物中加入 2.6g 蓝相丙烯酸酯齐聚物 DR-W402，继续搅拌至所有添加物完全融合，得到透明的第三混合物。

10 4、采用 0.45 μ m 的玻璃纤维膜对上述第三混合物进行第一级过滤，随后采用 0.22 μ m 的 PP 膜进行第二级过滤，得到滤液。

5、在 0.1MPa 的真空度下，对上述滤液减压抽滤 3 小时以除去滤液中的气泡，得到三维成型用光固化透明墨水组合物。

15 分别采用 DV-I 数显粘度计和 BZY-1 全自动表面张力仪测定上述制备的三维成型用光固化透明墨水组合物的粘度和表面张力，结果见表 1。

对照例 1

本对照例的三维成型用光固化透明墨水组合物，由如下重量份的组分组成：

脂肪族聚氨酯丙烯酸酯齐聚物 CM0613	50g
三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯 EM2204	20.7g
丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯 EOEOEA	28.2g
TPO	0.58g
GENORAD16	0.5g
BYK-377	0.02g

20 上述三维成型用光固化透明墨水组合物的制备方法可参照实施例 1 进行（其中不包括实施例 1 中添加黄变调节剂的步骤 3），三维成型用光固化透明墨水组合物的粘度和表面张力测定结果见表 1。

对照例 2

本对照例的三维成型用光固化透明墨水组合物，由如下重量份的组分组成：

脂肪族聚氨酯丙烯酸酯齐聚物 Unicryl R-7162	41.014g
有机硅 UV 树脂齐聚物 6225	24g
3,3,5-三甲基环己烷丙烯酸酯 SR420	25.2g

TPO（酰基膦氧化物自由基光引发剂）	1.8g
819（双（2,4,6-三甲基苯甲酰基）苯基氧化膦	3.0g
Greatech GT8003	4.2g
TEGO Airex 920	0.586g
ZJ-701	0.2g

上述三维成型用光固化透明墨水组合物的制备方法可参照实施例 2 进行（其中不包括实施例 2 中添加黄变调节剂的步骤 3），三维成型用光固化透明墨水组合物的粘度和表面张力测定结果见表 1。

5 对照例 3

本对照例的三维成型用光固化透明墨水组合物，由如下重量份的组分组成：

脂肪族聚氨酯丙烯酸酯齐聚物 CN985B88	28.1g
纯丙烯酸酯齐聚物 DR-A870	8.4g
1,6-己二醇二丙烯酸酯 EM221	58g
TEPO（酰基膦氧化物自由基光引发剂）	1.6g
184（ α -羟基酮类自由基光引发剂）	1.2g
改性聚硅氧烷聚合物 BYK-333	0.5g
有机硅丙烯酸酯 TEGO RAD 2011	1.6g
GENORAD 20	0.6g

上述三维成型用光固化透明墨水组合物的制备方法可参照实施例 3 进行（其中不包括实施例 3 中添加黄变调节剂的步骤 3），三维成型用光固化透明墨水组合物的粘度和表面张力测定结果见表 1。

10

对照例 4

本对照例的三维成型用光固化透明墨水组合物，由如下重量份的组分组成：

脂肪族环氧树脂 UVR6110	35.012g
MOX-101（氧杂环丁烷类单体）	32g
三乙二醇二乙烯基醚 DVE-3	26g
UV1 6976（阳离子光引发剂）	2.6g
305T（增韧剂）	3.8g
TEGO Airex 921（消泡剂）	0.388g
PM2010（稳定剂）	0.2g

上述三维成型用光固化透明墨水组合物的制备方法可参照实施例 4 进行（其中不包括

实施例 4 中添加黄变调节剂的步骤 3)，三维成型用光固化透明墨水组合物的粘度和表面张力测定结果见表 1。

对照例 5

5 本对照例的三维成型用光固化透明墨水组合物，由如下重量份的组分组成：

双酚 A 环氧丙烯酸酯 CN115 NS	22.6g
环氧树脂 UVR6105	30g
1,4-环己基二甲醇二乙烯基醚 CHVE	20g
丙烯酸异冰片酯 IBOA	20g
UV1 6974（阳离子光引发剂）	2.5g
TPO（酰基膦氧化物自由基光引发剂）	2g
305T（增韧剂）	2.7g
PM2010（稳定剂）	0.2g

上述三维成型用光固化透明墨水组合物的制备方法可参照实施例 5 进行（其中不包括实施例 5 中添加黄变调节剂的步骤 3），三维成型用光固化透明墨水组合物的粘度和表面张力测定结果见表 1。

10 实施例 6

分别将实施例 1-5 和对照例 1-5 的墨水组合物应用于工业喷头的 3D 光固化喷墨打印机上，将紫外光光源波长设为 395nm，分别在合适的喷射温度（见表 1）下打印 50mm（长）×50mm（宽）×2mm（厚）的方块制品。

采用如下方法对制品进行测试：

15 1、精度测试

精度测试主要通过体积收缩率进行反映，测试方法为：

采用比重瓶法，以水为参比，在 25℃下测定墨水组合物固化前的密度 ρ_1 及完全固化后的密度 ρ_2 ，按照以下公式计算体积收缩率：

$$\text{体积收缩率}\% = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2} \times 100\%$$

20 2、透光率测试

参照参考 GB/T 2410-2008 透明塑料透光率和雾度的测定方法进行；具体地，采用紫外光可见光分光光度计测量透光率，即透过试样的光通量与射到试样上的光通量之比，用百分率表示。

3、色相测定

25 采用 X-rite 色差仪测试方块制品的 L^*a^*b 。方块模型的 L^*a^*b 值代表方块颜色的色相，即该颜色的色空间坐标。其中：L 表示明暗度，L 的值域由 0 到 100，0 代表黑色，100 代表白色；a 表示从红色至绿色的范围，b 表示从蓝色至黄色的范围，a 和 b 的值域均为+120

至-120, 其中+120 a 为红色, 渐渐过渡到-120 a 时变成绿色; 同样地, +120 b 为黄色, -120 b 为蓝色。

表 1 各三维成型用光固化透明墨水组合物及打印制品的检测结果

墨水组合物	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	对比 例 5
所加黄变调节剂最大吸收峰 (nm)	561.7	595.4	641.2	620.4	580.2	---	---	---	---	---
室温粘度	36.4	45.6	60.1	32.5	54.2	34.5	44.8	59.8	32.2	52.8
室温表面张	24.5	22.2	23.5	24.8	22.9	24.2	22.5	23.4	24.1	22.4
喷射温度	45	50	60	40	60	45	50	60	40	60
喷射温度下 粘度 (cps)	12.4	12.8	12.8	11.8	12.2	12.3	12.8	12.7	11.7	12.3
喷射温度下 表面张力	22.7	22.1	21.7	22.6	20.4	22.7	22.2	21.6	22.4	20.4
收缩率(%)	3.98	3.25	4.28	2.52	2.78	4.02	3.42	4.35	2.65	2.84
流畅性	好	好	好	好	好	好	好	好	好	好
透光率(%)	93.7	92.6	92.4	91.8	93.1	93.2	92.5	91.4	91.7	92.4
L	90	85	87	82	89	89	86	88	84	87
a	-0.98	-0.03	-0.5	1.68	-0.11	3.52	2.14	1.14	2.52	0.54
b	-0.21	-5.42	-9.54	-6.42	-2.54	6.24	4.02	12.4	2.54	3.45

通过上述测试结果可以看出:

- 5 1. 本发明各实施例的含有黄变调节剂的光固化透明墨水组合物, 其打印的 50mm(长)×50mm(宽)×2mm(厚)的方块制品进行色相测定时满足 L 值 80~90, a 值-1.00~2.00, b 值 -10.00~0, 由此表明使用本发明的光固化透明墨水组合物打印的制品克服了黄变缺陷。
2. 通过透光率结果可知, 本发明光固化透明墨水组合物打印的物体透光率值大于
- 10 92%, 由此表明使用本发明光固化透明墨水组合物打印的物体透明性好。
3. 本发明的光固化透明墨水组合物打印流畅性好, 室温下的粘度低, 喷射温度低, 打印物体的收缩率低于 5%, 精确度高。

最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本

5 发明各实施例技术方案的范围。

权 利 要 求 书

1、一种三维成型用光固化透明墨水组合物，其特征在于，包括如下重量份的组分：光固化剂 60-125 份，黄变调节剂 0.01-5 份，光引发剂 0.5-5 份和助剂 0.5-5 份；其中，所述黄变调节剂能够吸收 560nm-650nm 波长范围的光以使三维成型用光固化透明墨水组合物呈透明；

所述黄变调节剂选自光固化齐聚物、着色剂和还原剂中的一种或多种；

所述三维成型用光固化透明墨水组合物经三维喷墨打印所得厚度为 2mm 的打印制品的色相范围为：L 值 80-90，a 值-1.00-2.00，b 值-10.00-0；且透光率值大于 92%。

2、根据权利要求 1 所述的三维成型用光固化透明墨水组合物，其特征在于，所述光固化齐聚物选自蓝相丙烯酸酯齐聚物；所述着色剂选自染料和/或颜料；所述还原剂选自具有还原性质的能够参与光固化反应的化合物。

3、根据权利要求 1 所述的三维成型用光固化透明墨水组合物，其特征在于，所述黄变调节剂中含有着色剂，所述着色剂的重量份为 ≤ 0.02 份。

4、根据权利要求 1 所述的三维成型用光固化透明墨水组合物，其特征在于，所述三维成型用光固化透明墨水组合物中光固化剂的重量份为 90-95 份。

5、根据权利要求 2 所述的三维成型用光固化透明墨水组合物，其特征在于，所述三维成型用光固化透明墨水组合物中光固化剂的重量份为 90-95 份。

6、根据权利要求 1-5 中任一所述的三维成型用光固化透明墨水组合物，其特征在于，所述光固化剂包括光固化齐聚物和光固化单体，并且所述光固化剂中光固化齐聚物与光固化单体的质量配比为 (35-65) : (25-60)。

7、根据权利要求 6 所述的三维成型用光固化透明墨水组合物，其特征在于，所述光固化齐聚物为透明光固化齐聚物，所述光固化单体为透明光固化单体。

8、根据权利要求 7 所述的三维成型用光固化透明墨水组合物，其特征在于，所述透明光固化齐聚物选自透明丙烯酸酯齐聚物和透明环氧齐聚物中的一种或多种；所述透明光固化单体选自透明丙烯酸酯单体和阳离子型单体中的一种或多种。

9、根据权利要求 1-5、7-8 中任一所述的三维成型用光固化透明墨水组合物，其特征在于，所述助剂选自增韧剂、消泡剂、稳定剂和表面活性剂中的一种或多种。

10、根据权利要求 6 所述的三维成型用光固化透明墨水组合物，其特征在于，所述助剂选自增韧剂、消泡剂、稳定剂和表面活性剂中的一种或多种。

11、根据权利要求 1-5、7-8、10 中任一所述的三维成型用光固化透明墨水组合物，其特征在于，所述三维成型用光固化透明墨水组合物在室温下的粘度为 25-70cps，表面张力为 20-30dyn；在 40-60℃下的粘度为 9-14cps，表面张力为 20-35dyn。

12、根据权利要求 6 所述的三维成型用光固化透明墨水组合物，其特征在于，所述三维成型用光固化透明墨水组合物在室温下的粘度为 25-70cps，表面张力为 20-30dyn；在 40-60℃下的粘度为 9-14cps，表面张力为 20-35dyn。

13、根据权利要求 9 所述的三维成型用光固化透明墨水组合物，其特征在于，所

述三维成型用光固化透明墨水组合物在室温下的粘度为 25-70cps，表面张力为 20-30dyn；在 40-60℃下的粘度为 9-14cps，表面张力为 20-35dyn。

14、权利要求 1-13 中任一所述的三维成型用光固化透明墨水组合物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

- 5 1) 将 60-125 份的光固化剂与 0.5-5 份的助剂混合均匀，得到第一混合物；
- 2) 向所述第一混合物中加入 0.5-5 份的光引发剂，使光引发剂完全溶解，得到第二混合物；
- 3) 向所述第二混合物中加入 0.01-5 份的黄变调节剂至混合体系呈透明，得到第三混合物；
- 10 4) 对所述第三混合物进行过滤，收集滤液。

15、根据权利要求 14 所述的制备方法，其特征在于，采用微孔滤膜对所述第三混合物进行二级过滤；其中，第一级过滤采用孔径为 0.45μm 的玻璃纤维膜进行，第二级过滤采用孔径为 0.22μm 的聚丙烯膜进行。

- 15 16、根据权利要求 14 或 15 所述的制备方法，其特征在于，还包括对所述滤液进行脱气，得到所述三维成型用光固化透明墨水组合物。

17、一种三维成型方法，其特征在于，采用权利要求 1-13 中任一所述的三维成型用光固化透明墨水组合物进行三维喷墨打印，得到打印制品；其中，进行三维喷墨打印时的喷射温度为 40-60℃；

- 20 厚度为 2mm 的打印制品的色相范围为：L 值 80-90，a 值-1.00-2.00，b 值-10.00-0；且透光率值大于 92%。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/088167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 11/30 (2014.01) 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)

C09D

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)

CNPAT, CNKI, WPI: 三维, 光固化, 透明, 黄变, 波长, 引发剂, 色相, dimensional, initiator, monomer, transparent, clear, wavelength, "3-D", yellowing, oligomer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107513309 A (ZHUHAI SEINE TECHNOLOGY CO., LTD), 26 December 2017 (26.12.2017), claims 1-14, and description, paragraphs [0006]-[0059]	1-17
X	CN 101689019 A (DSM IP ASSETS BV), 31 March 2010 (31.03.2010), description, page 7, lines 2-25 and page 23, lines 13-28	1-17
A	CN 1879059 A (HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS (SWITZERLAND) GMBH), 13 December 2006 (13.12.2006), entire document	1-17
A	CN 106833108 A (JIANGSU JINJIA NEW STYLE PACKETING MATERIAL CO., LTD.), 13 June 2017 (13.06.2017), entire document	1-17
A	CN 103525194 A (SHANDONG DETURE JETINK TECHNOLOGY CO., LTD.), 22 January 2014 (22.01.2014), entire document	1-17
A	US 2005074691 A1 (CHAWLA, C.P. et al.), 07 April 2005 (07.04.2005), entire document	1-17
A	JP 2010260230 A (CMET INC.), 18 November 2010 (18.11.2010), entire document	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"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	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 24 July 2018	Date of mailing of the international search report 31 July 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer MA, Zhenpeng Telephone No. 86-(010)-62084940

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/088167

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1543590 A (DSM IP ASSETS B.V.), 03 November 2004 (03.11.2004), entire document	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/088167

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 107513309 A	26 December 2017	None	
CN 101689019 A	31 March 2010	EP 2160649 A1	10 March 2010
		US 2009286181 A1	19 November 2009
		WO 2009005576 A1	08 January 2009
		JP 2010520098 A	10 June 2010
		US 2009004579 A1	01 January 2009
		KR 101109999 B1	09 February 2012
		EP 2160649 B1	26 July 2017
		CN 101689019 B	22 May 2013
		KR 20100009531 A	27 January 2010
		JP 5444565 B2	19 March 2014
		HK 1142689 A1	10 January 2014
		US 2009292040 A1	26 November 2009
CN 1879059 A	13 December 2006	None	
CN 106833108 A	13 June 2017	None	
CN 103525194 A	22 January 2014	CN 103525194 B	29 April 2015
US 2005074691 A1	07 April 2005	US 2006154175 A9	13 July 2006
JP 2010260230 A	18 November 2010	JP 5393239 B2	22 January 2014
CN 1543590 A	03 November 2004	US 6811937 B2	02 November 2004
		CN 1295562 C	17 January 2007
		US 2003104313 A1	05 June 2003
		EP 1397725 A1	17 March 2004
		WO 03001295 A1	03 January 2003
		JP 2004530773 A	07 October 2004
		HK 1070142 A1	13 July 2007
		EP 1397725 B1	20 December 2017
		KR 20040030694 A	09 April 2004

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/088167

A. 主题的分类

C09D 11/30(2014.01)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)

C09D

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))

CNPAT, CNKI, WPI: 三维, 光固化, 透明, 黄变, 波长, 引发剂, 色相, dimensional, initiator, monomer, transparent, clear, wavelength, "3-D", yellowing, oligomer

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
PX	CN 107513309 A (珠海赛纳打印科技股份有限公司) 2017年 12月 26日 (2017 - 12 - 26) 权利要求1-14, 说明书[0006]-[0059]段	1-17
X	CN 101689019 A (帝斯曼知识产权资产管理有限公司) 2010年 3月 31日 (2010 - 03 - 31) 说明书第7页第2-25行, 第23页第13-28行	1-17
A	CN 1879059 A (亨斯迈先进材料瑞士有限公司) 2006年 12月 13日 (2006 - 12 - 13) 全文	1-17
A	CN 106833108 A (江苏劲嘉新型包装材料有限公司) 2017年 6月 13日 (2017 - 06 - 13) 全文	1-17
A	CN 103525194 A (山东德创喷墨科技有限公司) 2014年 1月 22日 (2014 - 01 - 22) 全文	1-17
A	US 2005074691 A1 (CHAWLA C P 等) 2005年 4月 7日 (2005 - 04 - 07) 全文	1-17
A	JP 2010260230 A (CMET INC) 2010年 11月 18日 (2010 - 11 - 18) 全文	1-17

☒ 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

2018年 7月 24日

国际检索报告邮寄日期

2018年 7月 31日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(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

受权官员

马振鹏

电话号码 86-(010)-62084940

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	CN 1543590 A (DSM IP财产有限公司) 2004年 11月 3日 (2004 - 11 - 03) 全文	1-17

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/088167

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	107513309	A	2017年 12月 26日	无			
CN	101689019	A	2010年 3月 31日	EP	2160649	A1	2010年 3月 10日
				US	2009286181	A1	2009年 11月 19日
				WO	2009005576	A1	2009年 1月 8日
				JP	2010520098	A	2010年 6月 10日
				US	2009004579	A1	2009年 1月 1日
				KR	101109999	B1	2012年 2月 9日
				EP	2160649	B1	2017年 7月 26日
				CN	101689019	B	2013年 5月 22日
				KR	20100009531	A	2010年 1月 27日
				JP	5444565	B2	2014年 3月 19日
				HK	1142689	A1	2014年 1月 10日
				US	2009292040	A1	2009年 11月 26日
CN	1879059	A	2006年 12月 13日	无			
CN	106833108	A	2017年 6月 13日	无			
CN	103525194	A	2014年 1月 22日	CN	103525194	B	2015年 4月 29日
US	2005074691	A1	2005年 4月 7日	US	2006154175	A9	2006年 7月 13日
JP	2010260230	A	2010年 11月 18日	JP	5393239	B2	2014年 1月 22日
CN	1543590	A	2004年 11月 3日	US	6811937	B2	2004年 11月 2日
				CN	1295562	C	2007年 1月 17日
				US	2003104313	A1	2003年 6月 5日
				EP	1397725	A1	2004年 3月 17日
				WO	03001295	A1	2003年 1月 3日
				JP	2004530773	A	2004年 10月 7日
				HK	1070142	A1	2007年 7月 13日
				EP	1397725	B1	2017年 12月 20日
				KR	20040030694	A	2004年 4月 9日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)