

(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 7 月 23 日 (23.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/147567 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09D 11/02 (2014.01) *B33Y 70/00* (2020.01)
C09D 11/03 (2014.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/129799
- (22) 国际申请日: 2019 年 12 月 30 日 (30.12.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910047850.X 2019 年 1 月 18 日 (18.01.2019) CN
- (71) 申请人: 四川大学 (SICHUAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号张楚虹, Sichuan 610064 (CN)。
- (72) 发明人: 张楚虹 (ZHANG, Chuhong); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号张楚虹, Sichuan 610064 (CN)。 康文彬 (KANG, Wenbin); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号张楚虹, Sichuan 610064 (CN)。 曾丽 (ZENG, Li); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号张楚虹, Sichuan 610064 (CN)。 凌尚文 (LING,

Shangwen); 中国四川省成都市一环路南一段 24 号张楚虹, Sichuan 610064 (CN)。

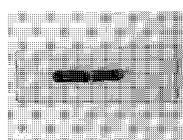
(74) 代理人: 成都正华专利代理事务所 (CHENGDU ZHENGHUA PATENT AGENCY); 中国四川省成都市四川省成都市成华区建材路 37 号隆鑫九熙广场三期 1 幢 2412 号李蕊, Sichuan 610000 (CN)。

(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。

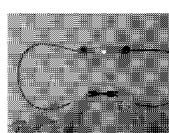
(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,

(54) **Title:** FUNCTIONAL INK SUITABLE FOR 3D PRINTING AND PREPARATION METHOD THEREOF

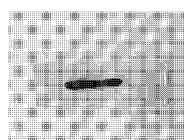
(54) 发明名称: 一种适用于 3D 打印的功能墨水及其制备方法



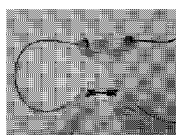
Cut
图 1a



Conductive
图 1d



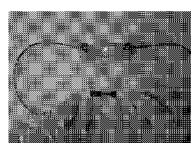
Contact and heal
图 1b



Cut
图 1e



Stretch
图 1c



Conductivity restored after healing
图 1f

图 1

(57) **Abstract:** Provided are a functional ink suitable for 3D printing and a preparation method thereof. The ink comprises the following components in parts by weight: 0.5 – 1.5 parts of polymer modifier, 1 – 5 parts of electrically conductive material, 0.1 – 0.5 parts of crosslinker, 0.1 – 0.5 parts of catalyst, and 10 – 80 parts of solvent. The prepared functional ink has a self-healing function at room temperature, eliminating the interface resistance between print layers and improving the mechanical strength between layers, and has excellent conductivity and a variety of electrical, magnetic, and electrochemical properties, and can be used in the fields of functional materials and devices such as energy storage, electromagnetic interference shielding, and stress sensing.

(57) **摘要:** 一种适用于 3D 打印的功能墨水及其制备方法。该墨水包括以下重量份的组分: 高分子调节剂 0.5 ~ 1.5 份、导电材料 1 ~ 5 份、交联剂 0.1 ~ 0.5 份、催化剂 0.1 ~ 0.5 份, 以及溶剂 10 ~ 80 份。制备得到的功能墨水在室温下具有自修复功能, 可消除打印层间界面电阻, 提高层间力学强度, 且具有优良的导电性和多种电、磁、电化学性能, 可用于储能、电磁屏蔽、应力传感等功能材料和器件领域。

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)。

根据细则4.17的声明：

- 关于发明人身份(细则4.17(i))
- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))
- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则4.17(iii))
- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种适用于 3D 打印的功能墨水及其制备方法

技术领域

本发明属于 3D 打印技术领域，具体涉及一种适用于 3D 打印的功能墨水及其制备方法。

背景技术

3D 打印技术，又称增材制造(additive manufacturing)技术，是一种与传统材料加工方法截然相反的、基于三维模型数据、通过增加材料逐层制造的方式，其优势在于可以构筑具有任意指定形状的复杂结构，实现立体结构的快速、高效成型。由于其独特的降维、快速逐层加工特性，3D 打印为下一代制造技术提供了无限可能，是国家“十三五规划纲要”重点扶持的前沿发展方向。3D 打印技术近年来在结构材料制备方面发展迅速，然而在加工具有特殊性能的功能器件的应用上却难有突破。只能打印形状、难打印功能是 3D 打印行业急需解决的世界性难题。现有 3D 打印技术主要包括熔融沉积成型(Fused Deposition Modeling, FDM)、选择性激光烧结(Selective Laser Melting, SLM)、立体平板印刷(Stereolithography, SLA)和直接油墨书写(Direct Ink Writing, DIW)等。直接油墨书写技术因具备打印材料选择广、可室温打印、工艺简便、成本低廉等优点，是一种极具应用潜力的可用于制备复杂功能器件的 3D 打印加工技术。而功能墨水是决定其加工性和打印功能器件最终性能的关键，也是直接墨水书写式 3D 打印加工工艺的最大难点。

目前制备可 3D 打印功能墨水现有公开技术存在以下问题：1.制备可 3D 打印的成分均匀的导电墨水难度大；2.墨水中活性物质含量低，打印成型器件性能差；3.逐层打印层间作用力弱，界面电阻大，器件性能随层数增加迅速衰减。

发明内容

针对现有技术中的上述不足，本发明提供一种适用于 3D 打印的功能墨水及其制备方法，可有效解决现有墨水在室温下不具备自修复功能，打印得到的产品层间力学性能差、界面电阻大的问题。

为实现上述目的，本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：

一种适用于 3D 打印的功能墨水，包括以下重量份的组分：

高分子调节剂 0.5~1.5 份、导电材料 1~5 份、交联剂 0.1~0.5 份、催化剂 0.1~0.5 份，以及溶剂 10~80 份；

所述高分子调节剂能够在室温下提供分子间或分子内可逆动态相互作用。

进一步地，还包括功能纳米材料 0~10 份。

进一步地，可逆动态相互作用是通过可逆动态键来实现的，该可逆动态键为共价键、氢键或离子配位键。

进一步地，高分子调节剂为壳聚糖、聚乙烯醇、纳米纤维素类、聚乙二醇、儿茶素或单宁酸中的一种或多种。

进一步地，导电材料为导电碳材料、导电高分子或导电金属颗粒。

进一步地，交联剂为聚马来酸、柠檬酸、1,2,3-三羧酸丙烷、1,2,3,4-四羧酸丁烷、戊二醛或硼酸盐。

进一步地，催化剂为硫酸、盐酸、磷酸、磷钼酸、硫酸氢钾、氯化铝、氯化铁、硫酸氢钠、次磷酸钠、醋酸钠、氧化铝、二氧化硅、氧化锌或二氧化钛。

进一步地，功能纳米材料为具有电、磁等不同功能的金属氧化物、金属硫化物、过渡金属碳化物、过渡金属氮化物、无机非金属单质、氧化还原属性小分子、磷酸盐或钛酸盐中的一种或多种。

进一步地，功能纳米材料为 SnO_2 、 Fe_3O_4 、 MnO_2 、 MoS_2 、 SnS_2 、MXenes、 TiN_x 、 MoN_x 、Si、Sn、Viologen、 LiFePO_4 或 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的一种或多种。

进一步地，溶剂为水、离子液体、乙酸、尿素类、硫脲类、N,N-二甲基乙酰胺类、二甲基亚砷类、二甲基乙酰胺类或N-甲基吗啡类。

上述适用于3D打印的功能墨水的制备方法，包括以下步骤：

在20~35℃、8000~30000r/min的条件下，按配方将各组分混合搅拌20~60min即可。

采用该适用于3D打印的功能墨水进行3D打印的具体过程为：

(1) 将制备得到的功能墨水装入3D打印机中的气动式喷射阀中，然后以5~10mm/s的速度运行点胶机；

(2) 于120~200℃的条件下，加热步骤(1)所得产物30~100min，然后洗涤样品后在50~100℃的条件下干燥12~30h即可。

进一步地，步骤(2)中加热时间为40~60min。

进一步地，步骤(2)中干燥温度为60~90℃；干燥时间为20~24h。

本发明的有益效果为：

1、在配方中添加有在室温下能提供分子间或分子内可逆动态相互作用的高分子调节剂，该高分子调节剂在室温下即可发生可逆成键反应或分子间动态相互作用，使得本发明制备得到的墨水在室温下即具有自修复功能，由此，在进行3D打印时，通过墨水室温自发自修复作用可消除打印层间界面电阻，增大层间相互作用力，有效提升了通过该墨水打印制备得到的功能器件的电、磁和电化学等性能。

2、在交联剂的作用下，促使配方中的高分子链间发生交联反应，提升打印制品的机械稳定性。

3、根据所要制备的产品的实际需求，选择不同性质的功能纳米材料，能够制备得到具有不同功能和用途的功能墨水。

4、本发明制备得到的墨水具有优良的导电性、自修复性和多种功能性，可广泛用于储能、电磁屏蔽、应力传感等功能器件领域。

附图说明

图 1 为功能墨水的机械性能和导电性能的自修复测试图；其中，图 1a 为切割后的示意图；图 1b 为自修复愈合后的示意图；图 1c 为自修复愈合后的功能墨水拉伸示意图；图 1d 为未切割时功能墨水的导电性能检测图；图 1e 为切割后的功能墨水的导电性能检测图；图 1f 为自修复愈合后的功能墨水的导电性能检测图；

图 2 为功能墨水切口愈合效果的动态演变光镜图；其中，图 2a 为未切割时的检测图；图 2b 为切割后的检测图；图 2c 为愈合 0s 时的检测图；图 2d 为愈合 2s 时的检测图；图 2e 为愈合 4s 时的检测图；图 2f 为愈合 6s 时的检测图；图 2g 为愈合 10s 时的检测图；图 2h 为愈合 20s 时的检测图；

图 3 为实施例 1 制备得到的 3D 打印超级电容器的循环稳定性检测结果图；

图 4 为实施例 2 制备得到的 3D 打印 LiFePO_4 锂离子电池正极材料电化学性能检测结果图；其中，图 4a 为打印样品在 0.1 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线；图 4b 为打印样品在 100mA/g 电流密度下充放电曲线；

图 5 为实施例 3 制备得到的 3D 打印电磁屏蔽样品性能检测结果；其中，图 5a 为厚度为 0.22mm 和 0.8mm 的打印样品屏蔽效果检测图；图 5b 为 0.22mm 3D 打印样品 8-12GHz 频率下吸收率曲线；

图 6 为实施例 4 制备得到的 3D 打印应力传感器在不同压缩条件下的电阻变化示意图；

图 7 为实施例 5 制备得到的 3D 打印 MoS_2 锂离子电池负极材料在 200mA/g 电流密度下充放电曲线；

图 8 为实施例 6 制备得到的 3D 打印 SnO_2 锂离子电池负极材料在 100mA/g 电流密度下充放电曲线。

具体实施方式

下面对本发明的具体实施方式进行描述，以便于本技术领域的技术人员理解本发明，但应该清楚，本发明不限于具体实施方式的范围，对本技术领域的普通技术人员来讲，只要各种变化在所附的权利要求限定和确定的本发明的精神和范围内，这些变化是显而易见的，一切利用本发明构思的发明创造均在保护之列。

实施例 1

一种适用于 3D 打印的功能墨水，包括以下重量份的组分：

单宁酸 0.6 份、石墨烯 1 份、聚马来酸 0.2 份、氯化铁 0.2 以及去离子水 30 份。

上述功能墨水的制备方法：将上述组分混合，然后在 25℃、20000r/min 的条件下，搅拌 30min，即可制备得到功能墨水。

对制备得到的功能墨水进行性能检测，其检测结果见图 1~2；

其中，图 1 和图 2 为制备得到的功能墨水在室温下的自修复性能检测结果，通过图 1a~ f 和图 2a~ h 的检测结果可知，本发明制备得到的功能墨水在室温下 4s 内即可迅速完成机械性能和导电性能的自修复，表明其具有优异的自修复性能。

采用该功能墨水进行 3D 打印的方法，包括以下步骤：

(1) 将制备得到的功能墨水装入气动式喷射阀中，墨水在胶阀控制器提供的 12Psi 压力下从直径为 0.10mm 的针头中挤出，在点胶机上以 6mm/s 的速度按照预设的程序进行打印，得到不同层数的产物；

(2) 于 170℃加热步骤(1)所得样品 45min, 并用去离子水洗涤多次, 然后再在 80℃的真空烘箱中干燥 24h 即可得打印样品。

采用三电极体系测试上述制备得到的打印样品的电容性能, 其中:

打印样品为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极, 电解液为 1M 硫酸溶液, 电位为 0-0.9 V;

图 3 为制备得到的打印样品容量检测, 本发明制备得到的打印样品可在 5000 次循环后保持大于 90%的可逆容量; 而更为重要的是, 随着打印层数增加, 打印电极重量比容量基本保持不变但是面积比容量线性增加。由此表明, 通过本发明方法制备的功能墨水能够通过 3D 打印的方式用于进行超级电容器的制备。

实施例 2

一种适用于 3D 打印的功能墨水, 包括以下重量份的组分:

聚乙烯醇 0.8 份、单壁碳纳米管 1 份、硼酸盐 0.3 份、二氧化钛 0.3 份、磷酸铁锂 8 份, 以及去离子水 40 份。

上述功能墨水的制备方法, 包括以下步骤:

将上述组分混合, 然后在 35℃、30000r/min 的条件下, 搅拌 45min, 即可制备得到功能墨水。

采用该功能墨水进行 3D 打印的方法, 包括以下步骤:

(1) 将制备得到的功能墨水装入气动式喷射阀中, 墨水在胶阀控制器提供的 18Psi 压力下从直径为 0.10mm 的针头中挤出, 在点胶机上以 8mm/s 的速度按照预设的程序进行打印;

(2) 于 120℃加热步骤(1)所得样品 55min, 并用去离子水洗涤多次, 然后再在 60℃的真空烘箱中干燥 20h 即可得打印样品。

检测打印样品的锂离子电池电化学性能:

打印样品为工作电极，锂为对电极，电解液为 1 mol/L 六氟磷酸锂，溶剂为体积比为 1: 1 的碳酸乙烯酯: 碳酸二甲酯，测试电位为 2.5-4.5 V；循环伏安测试的扫描速率为 0.1 mV/s，恒电流充放电测试的电流密度为 100 mA/g，其结果见图 4。

如前所述，制备功能墨水具有良好的导电性和自修复性能，可在室温下连续稳定 3D 打印；如图 4 所示，图 4a 为通过 3D 打印制备得到的打印样品在 0.1 mV/s 扫描速率下分别于 3.75 V 与 3.25 V 出现电化学活性物质磷酸铁锂典型的氧化与还原峰；图 4b 为经过多周充放电循环，电池库仑效率大幅提升并可提供接近理论容量的约 150 mAh/g 可逆容量；表明通过本发明制备得到的打印样品具有优异的电化学性能，通过本发明方法制备的功能墨水能够通过 3D 打印的方式用于进行锂离子电池的制备。

实施例 3

一种适用于 3D 打印的功能墨水，包括以下重量份的组分：

纳米纤维素 0.8 份、聚(3,4-乙烯二氧噻吩) 2 份、1,2,3-三羧酸丙烷 0.25 份、次磷酸钠 0.25 份，以及去离子水 50 份。

上述功能墨水的制备方法，包括以下步骤：

将上述组分混合，然后在 30℃、15000r/min 的条件下，搅拌 50min，即可制备得到功能墨水。

采用该功能墨水进行 3D 打印的方法，包括以下步骤：

(1) 将制备得到的功能墨水装入气动式喷射阀中，墨水在胶阀控制器提供的 15Psi 压力下从直径为 0.80mm 的针头中挤出，在点胶机上以 7mm/s 的速度按照预设的程序进行打印，得到不同层数的样品；

(2) 于 150℃加热步骤(1)所得样品 50min，并用去离子水洗涤多次，然

后再在 60℃ 的真空烘箱中干燥 24h 即可得打印样品。

利用矢量网络分析仪，采用传输线法测量打印样品性能，其结果见图 5。

如前所述，制备功能墨水具有良好的导电性和自修复性能，可在室温下连续稳定 3D 打印；如图 5 所示，其中，图 5a 为厚度为 0.22mm 和 0.8mm 的打印样品在 8~12GHz 范围内可分别实现约 -60 dB 和 -70 dB 的屏蔽效能，当电磁波频率在 10GHz 以上时，吸收率超过 91%（见图 5b），由此说明，本发明制备得到的功能墨水，赋予了打印样品优良的电磁波屏蔽性能，能够用于电磁屏蔽功能器件的制备。

实施例 4

一种适用于 3D 打印的功能墨水，包括以下重量份的组分：

儿茶素 1.5 份、银 1.5 份、戊二醛 0.5 份、盐酸 0.5 份，以及乙醇 66.7 份。

上述功能墨水的制备方法，包括以下步骤：

将上述组分混合，然后在 25℃、10000r/min 的条件下，搅拌 40min，即可制备得到功能墨水。

采用该功能墨水进行 3D 打印的方法，包括以下步骤：

（1）将制备得到的功能墨水装入气动式喷射阀中，墨水在胶阀控制器提供的 10Psi 压力下从直径为 0.60mm 的针头中挤出，在点胶机上以 5mm/s 的速度按照预设的程序进行打印，得到不同层数的样品；

（2）于 120℃ 加热步骤（1）所得样品 40min，并用去离子水洗涤多次，然后再在 85℃ 的真空烘箱中干燥 21h 即可得打印样品。

将制备得到的打印样品嵌入 Ecoflex 中，在室温下固化 3h，然后进行封装，并检测不同压缩条件下的电阻变化，其结果见图 6。

如前所述，制备功能墨水具有良好的导电性和自修复性能，可在室温下连

续稳定 3D 打印；3D 打印样品具有敏感的低压应力感应特征，其电阻变化如图 6 所示，重复压缩 10 次并测量每一次的电阻，循环周期内，电阻在压缩时呈降低趋势，并在应力松弛后实现稳定回复，由此表明，本发明制备得到的功能墨水具有优良的应力传感特征，可以用来稳定敏感指示受到的应力强度，能够用于制备应力传感器。

实施例 5

一种适用于 3D 打印的功能墨水，包括以下重量份的组分：

壳聚糖 0.6 重量份，还原氧化石墨烯 3 重量份，1,2,3,4-四羧酸丁烷 0.4 重量份，醋酸钠 0.4 重量份，二硫化钼 7 份，乙酸 60 重量份。

将上述组分混合，然后在 30℃、25000r/min 的条件下，搅拌 35min，即可制备得到功能墨水。

采用该功能墨水进行 3D 打印的方法，包括以下步骤：

(1) 将制备得到的功能墨水装入气动式喷射阀中，墨水在胶阀控制器提供的 20Psi 压力下从直径为 0.10mm 的针头中挤出，在点胶机上以 10mm/s 的速度按照预设的程序进行打印；

(2) 于 180℃加热步骤 (1) 所得样品 50min，并用去离子水洗涤多次，然后再在 80℃的真空烘箱中干燥 24h 即可得打印样品。

检测打印样品的锂离子电池电化学性能：

打印样品为工作电极，锂为对电极，电解液为 1 mol/L 六氟磷酸锂，溶剂为体积比为 1：1 的碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯，测试电位为 0.01-3 V；恒电流充放电测试的电流密度为 200 mA/g，其结果见图 7。

如前所述，制备功能墨水具有良好的导电性和自修复性能，可在室温下连续稳定 3D 打印；如图 7 所示，通过 3D 打印制备得到的打印样品可在首周循环

后提供约 650 mAh/g 的可逆容量，表明通过本发明制备得到的打印样品具有优异的电化学性能，通过本发明方法制备的功能墨水能够通过 3D 打印的方式用于进行锂离子电池的制备。

实施例 6

一种适用于 3D 打印的功能墨水，包括以下重量份的组分：

聚乙二醇 1.2 份、多壁碳纳米管 4 份、柠檬酸 0.5 份、磷钼酸 0.5 份、二氧化锡 9 份，以及乙醇 70 份。

将上述组分混合，然后在 30℃、22000r/min 的条件下，搅拌 50min，即可制备得到功能墨水。

采用该功能墨水进行 3D 打印的方法，包括以下步骤：

(1) 将制备得到的功能墨水装入气动式喷射阀中，墨水在胶阀控制器提供的 16Psi 压力下从直径为 0.10mm 的针头中挤出，在点胶机上以 8mm/s 的速度按照预设的程序进行打印；

(2) 于 160℃加热步骤 (1) 所得样品 60min，并用去离子水洗涤多次，然后再在 70℃的真空烘箱中干燥 22h 即可得打印样品。

检测打印样品的锂离子电池电化学性能：

打印样品为工作电极，锂为对电极，电解液为 1 mol/L 六氟磷酸锂，溶剂为体积比为 1:1 的碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯，测试电位为 0.01-3V；恒电流充放电测试的电流密度为 100 mA/g。其结果见图 8。

如前所述，制备功能墨水具有良好的导电性和自修复性能，可在室温下连续稳定 3D 打印；如图 8 所示，通过 3D 打印制备得到的打印样品首周循环后库仑效率大幅提升，并在循环 5 周后维持约 500mAh/g 的可逆容量，表明通过本发明制备得到的打印样品具有优异的电化学性能，通过本发明方法制备的功能墨水能

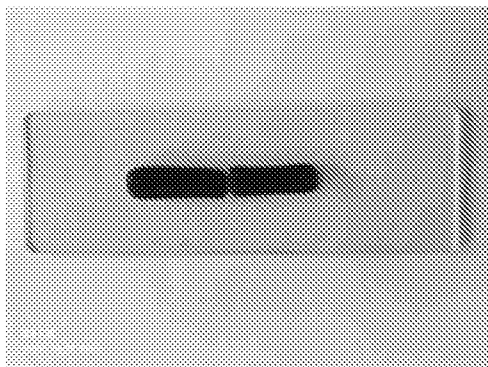
够通过 3D 打印的方式用于进行锂离子电池的制备。

- 1.一种适用于 3D 打印的功能墨水，其特征在于，包括以下重量份的组分：
高分子调节剂 0.5~1.5 份、导电材料 1~5 份、交联剂 0.1~0.5 份、催化剂 0.1~0.5 份，以及溶剂 10~80 份；
所述高分子调节剂能够在室温下提供分子间或分子内可逆动态相互作用。
- 2.根据权利要求 1 所述的适用于 3D 打印的功能墨水，其特征在于，还包括功能纳米材料 0~10 份。
- 3.根据权利要求 1 所述的适用于 3D 打印的功能墨水，其特征在于，所述可逆动态相互作用为共价键、氢键或离子配位键。
- 4.根据权利要求 1 或 2 所述的适用于 3D 打印的功能墨水，其特征在于，所述高分子调节剂为壳聚糖、聚乙烯醇、纳米纤维素类、聚乙二醇、儿茶素或单宁酸中的一种或多种。
- 5.根据权利要求 1 或 2 所述的适用于 3D 打印的功能墨水，其特征在于，所述导电材料为导电碳材料、导电高分子或导电金属颗粒。
- 6.根据权利要求 1 或 2 所述的适用于 3D 打印的功能墨水，其特征在于，所述交联剂为聚马来酸、柠檬酸、1,2,3-三羧酸丙烷、1,2,3,4-四羧酸丁烷、戊二醛或硼酸盐。
- 7.根据权利要求 1 或 2 所述的适用于 3D 打印的功能墨水，其特征在于，所述催化剂为硫酸、盐酸、磷酸、磷钼酸、硫酸氢钾、氯化铝、氯化铁、硫酸氢钠、次磷酸钠、醋酸钠、氧化铝、二氧化硅、氧化锌或二氧化钛。
- 8.根据权利要求 2 所述的适用于 3D 打印的功能墨水，其特征在于，所述功能纳米材料为具有电、磁性能的金属氧化物、金属硫化物、过渡金属碳化物、过渡金属氮化物、无机非金属单质、氧化还原属性小分子、磷酸盐或钛酸盐中的一种或多种。

9.根据权利要求 8 所述的适用于 3D 打印的功能墨水,其特征在于,所述功能纳米材料为 SnO_2 、 Fe_3O_4 、 MnO_2 、 MoS_2 、 SnS_2 、MXenes、 TiN_x 、 MoN_x 、Si、Sn、Viologen、 LiFePO_4 或 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的一种或多种。

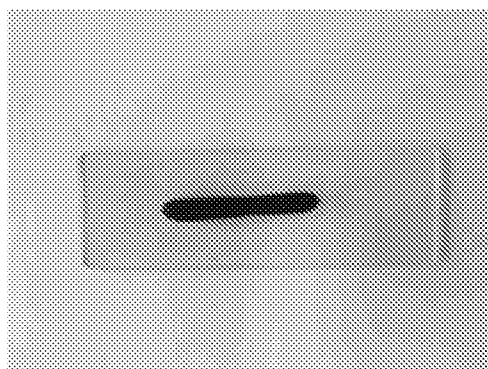
10.权利要求 1~9 任一项所述的适用于 3D 打印的功能墨水的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

在 $20\sim 35^\circ\text{C}$ 、 $8000\sim 30000\text{r/min}$ 的条件下,按配方将各组分混合搅拌 $20\sim 60\text{min}$ 即可。



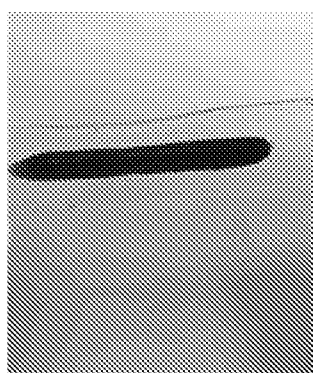
Cut

图 1a



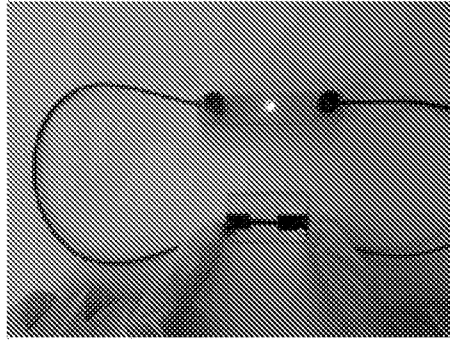
Contact and heal

图 1b



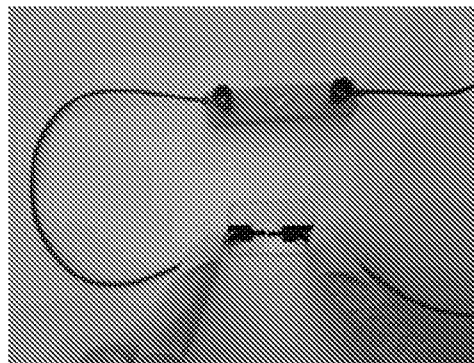
Stretch

图 1c



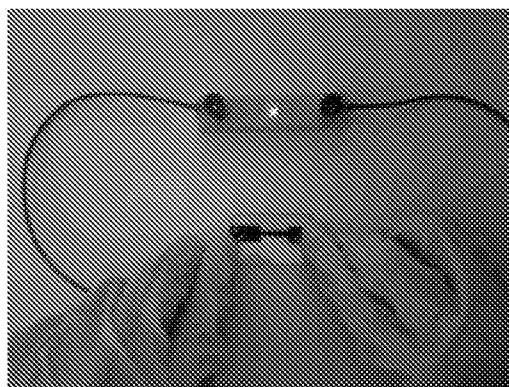
Conductive

图 1d



Cut

图 1e



**Conductivity restored
after healing**

图 1f

图 1

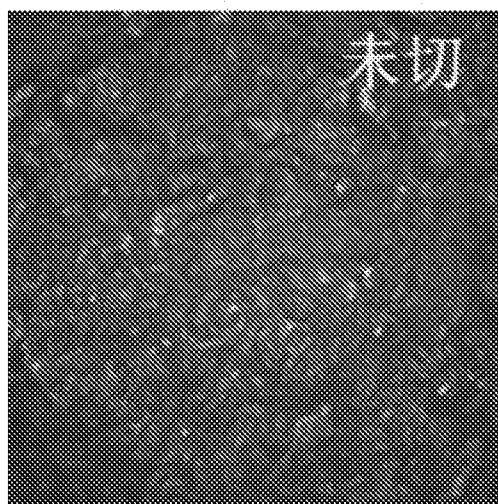


图 2a

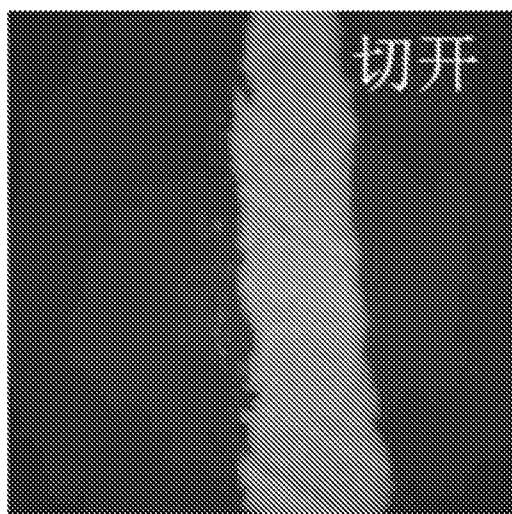


图 2b



图 2c

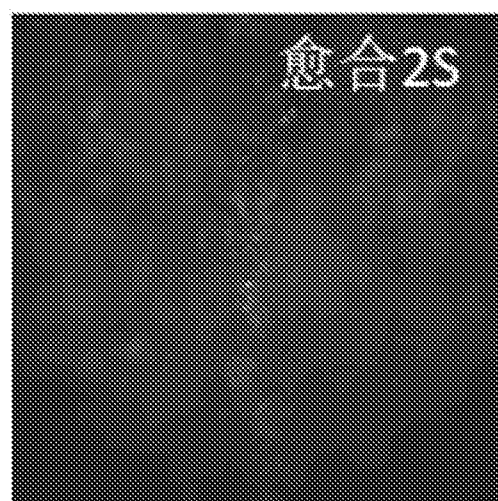


图 2d

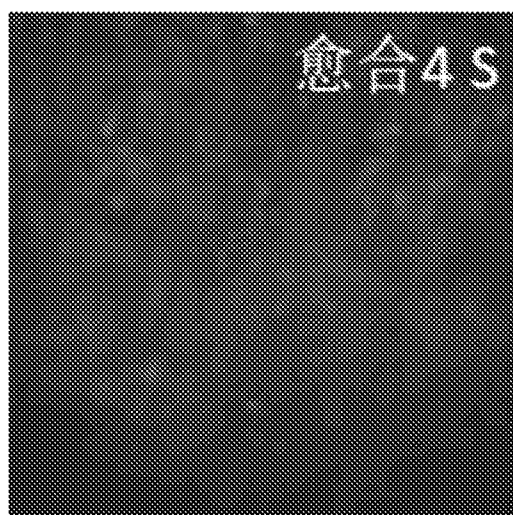


图 2e

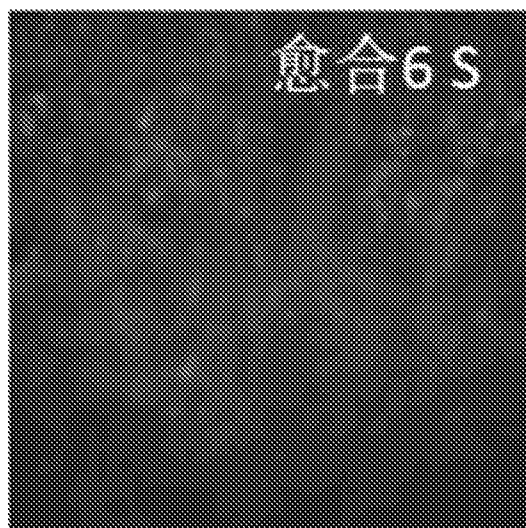


图 2f

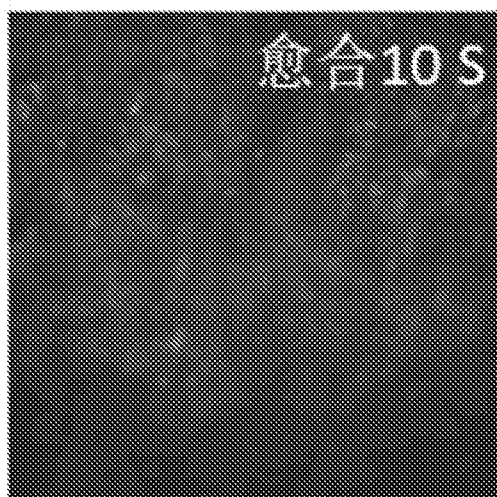


图 2g

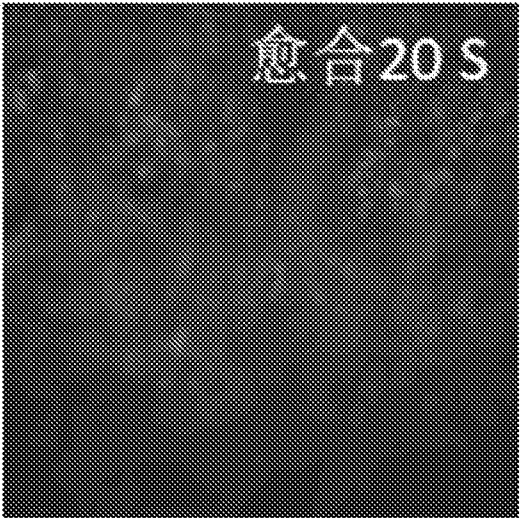


图 2h

图 2

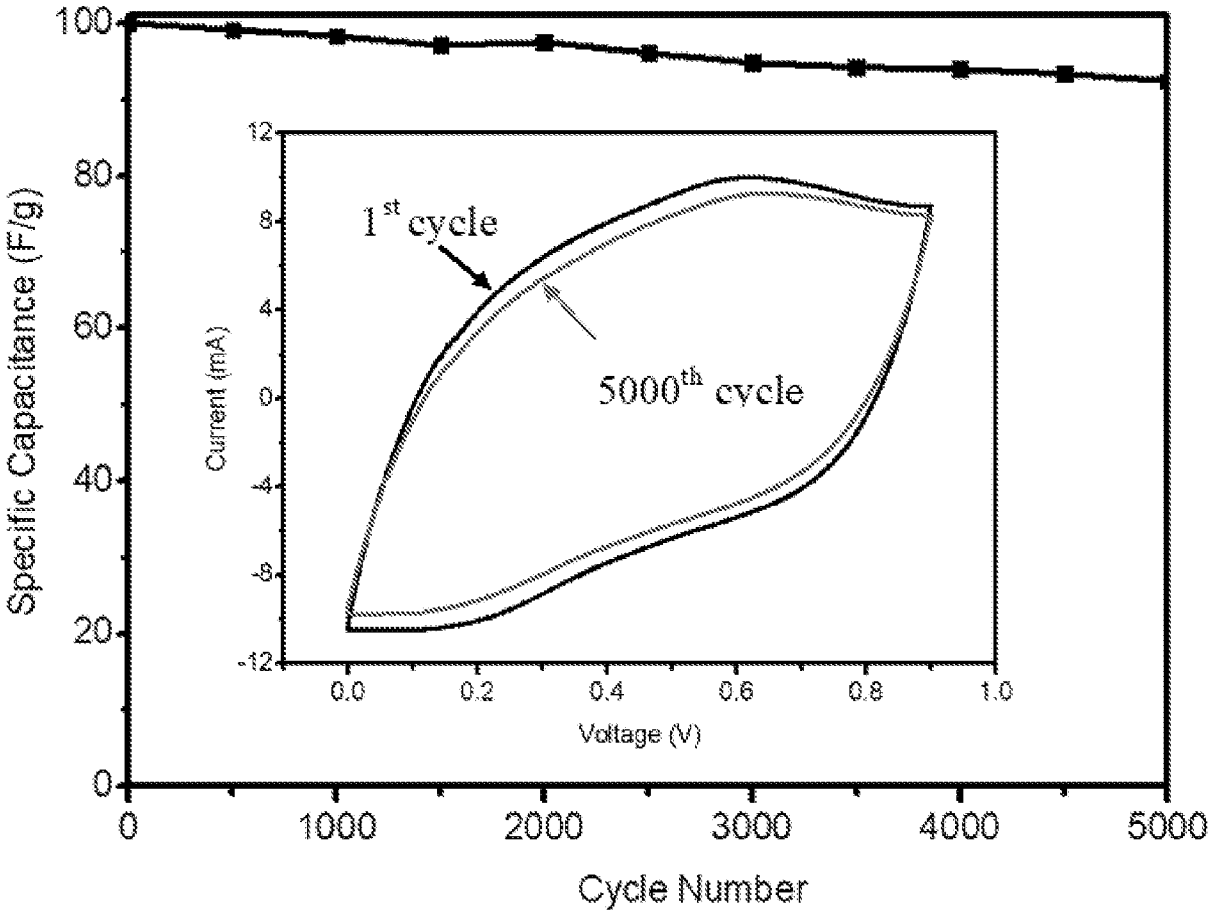


图 3

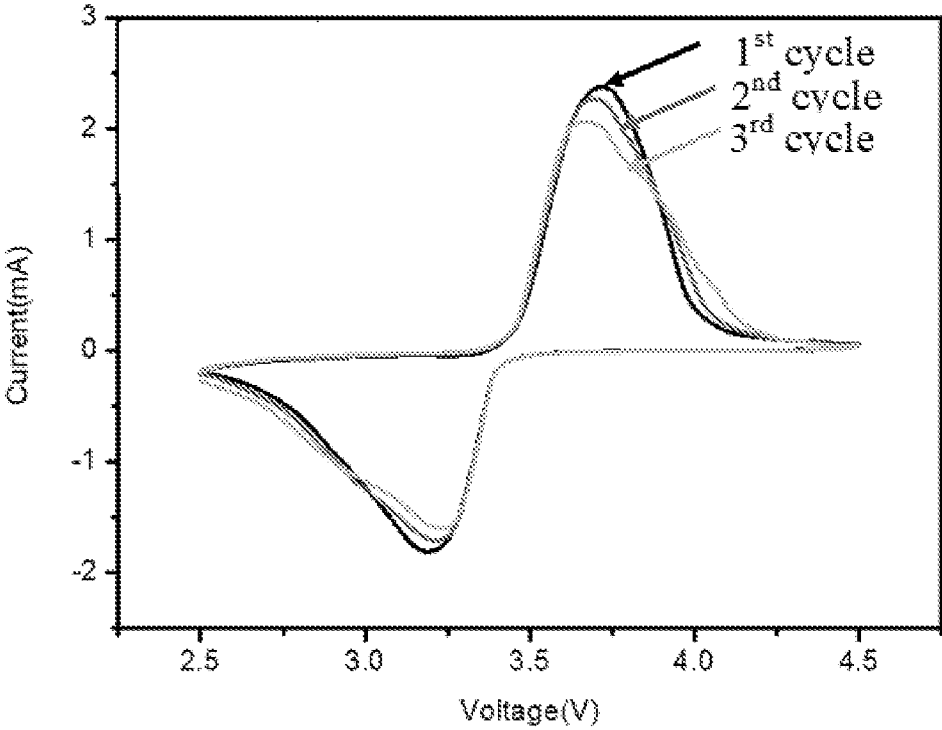


图 4a

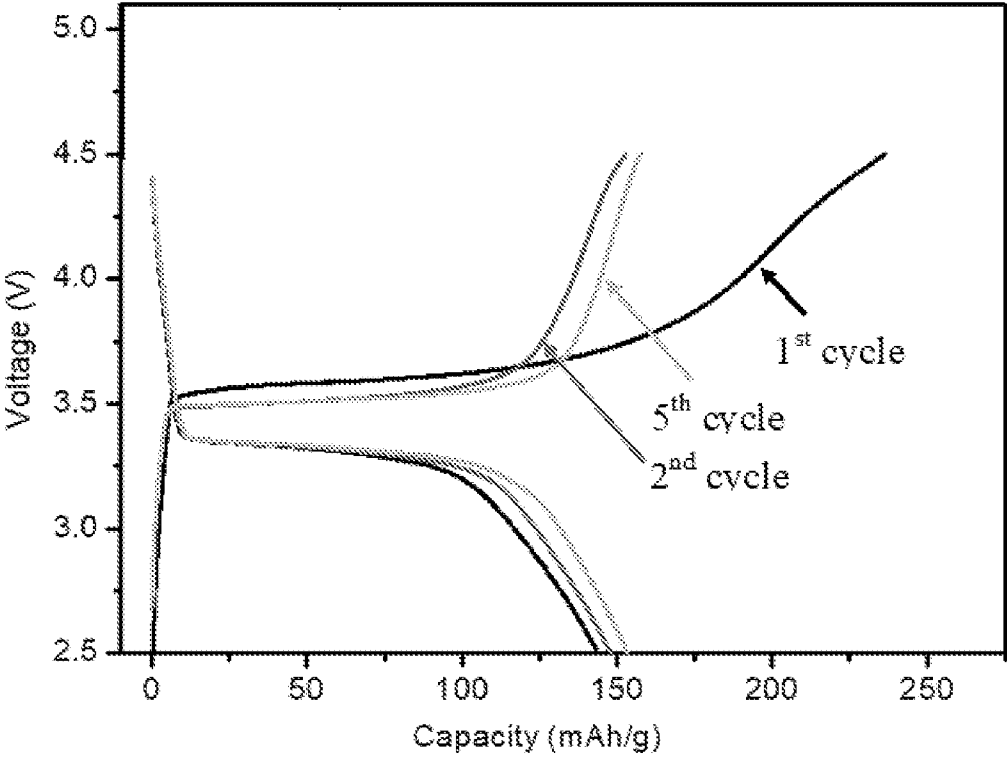


图 4b

图 4

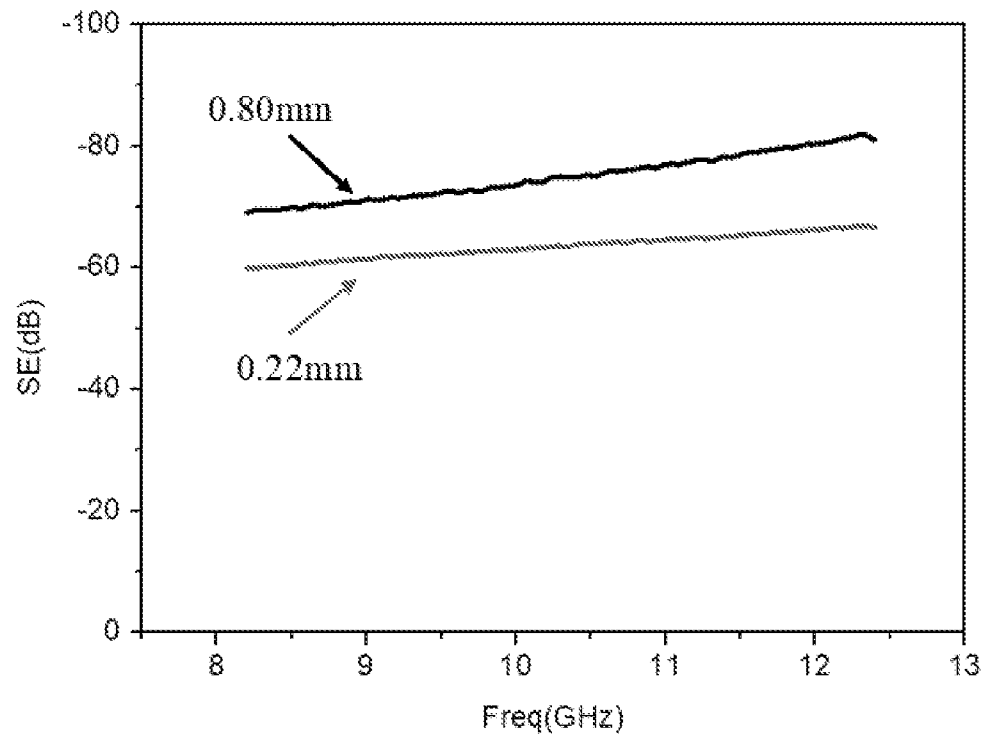


图 5a

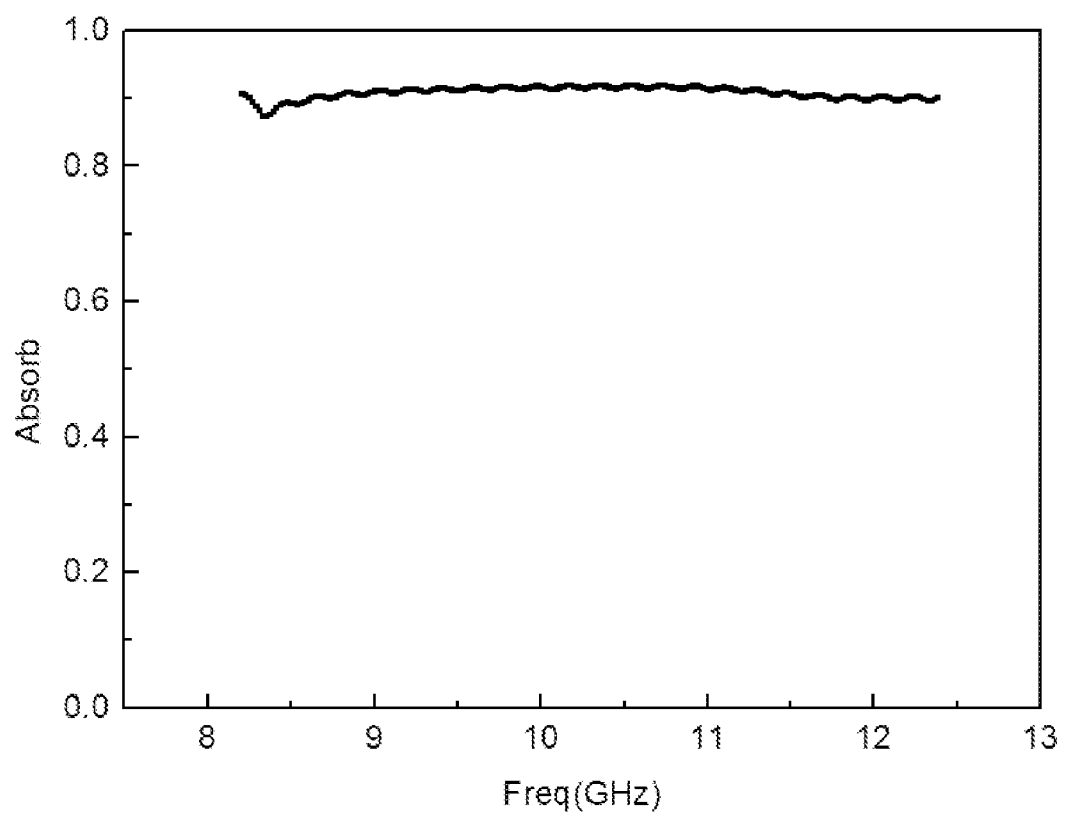


图 5b

图 5

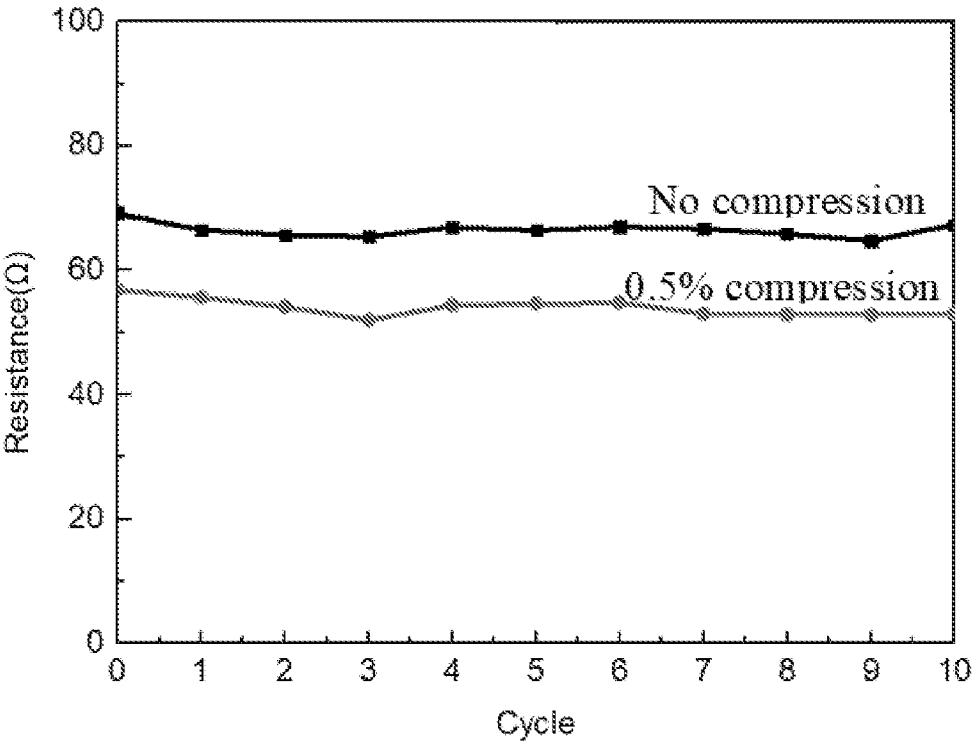


图 6

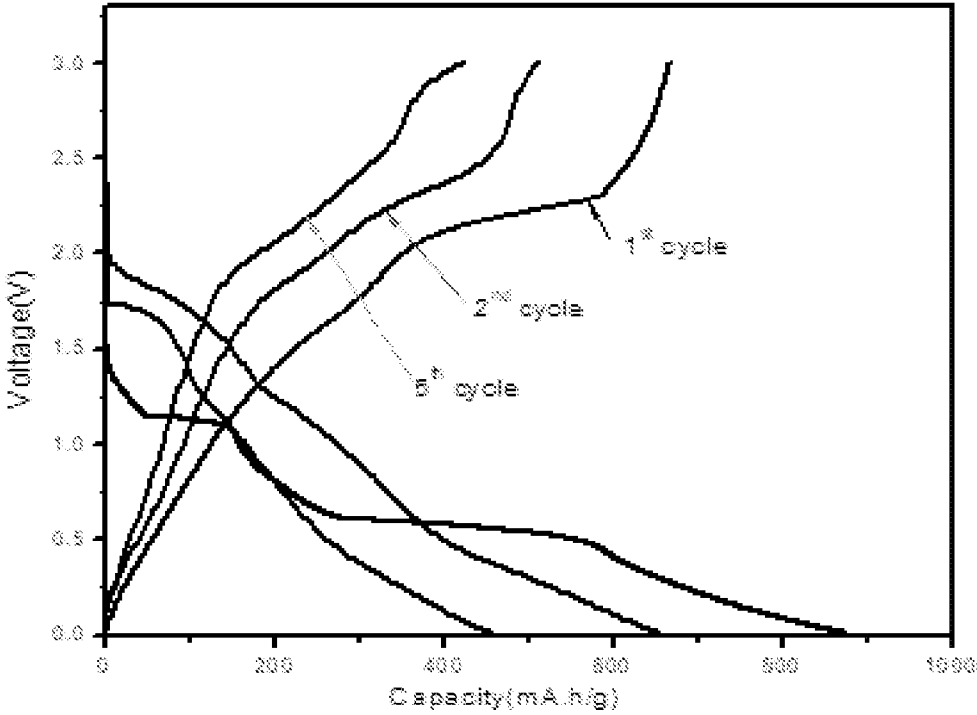


图 7

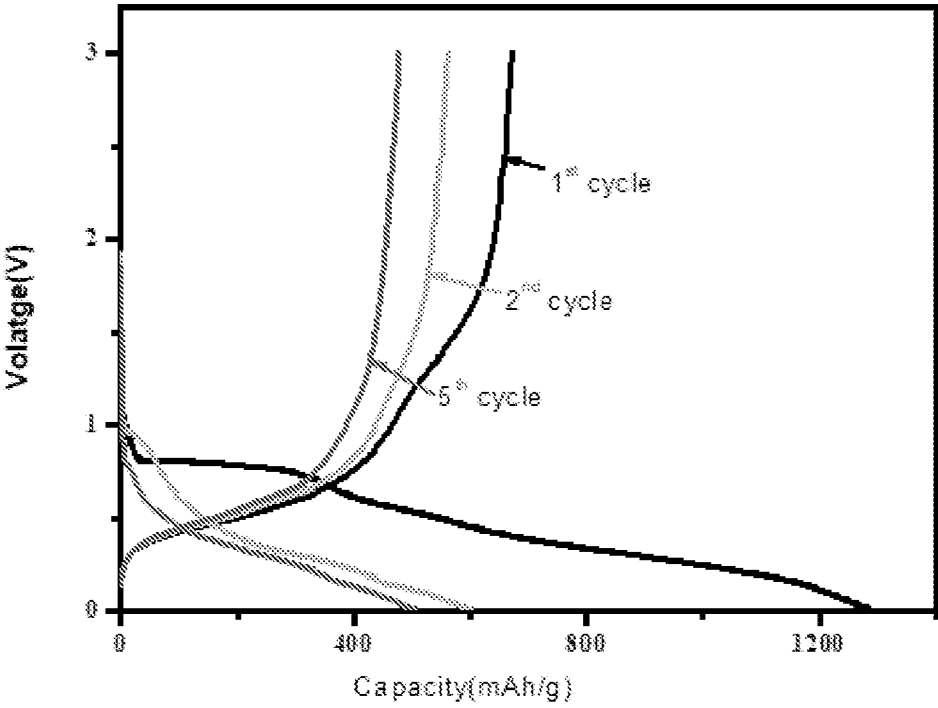


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/129799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 11/02(2014.01)i; C09D 11/03(2014.01)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)

C09D; A61L; 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)

CNKI, CNABS, DWPI, EPODOC: 3D打印, 墨水, 纳米, 催化剂, 壳聚糖, 聚乙烯醇, 纤维素, 聚乙二醇, 儿茶素, 单宁酸, 马来酸, 柠檬酸, 三羧酸丙烷, 四羧酸丁烷, 硼酸盐, 3D printing, ink, nanometer, catalyst, chitosan, polyvinyl alcohol, poval, cellulose, polyethylene glycol, catechin, tannin, poly(maleic acid), citric acid, tricarboxylate, propyl tetracarboxylate, borate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Patrycja Domalik-pyzik et al. "Characterization of Graphene Oxide-loaded Chitosan Hydrogels and Their Application for 3D Printing" <i>Engineering of Biomaterials</i> , Vol. 20, No. vol. 143, 15 October 2017 (2017-10-15), p. 83	1-10
A	CN 108452375 A (GUANGZHOU BEOGENE BIOTECH TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 August 2018 (2018-08-28) entire document	1-10
A	CN 107936685 A (TONGJI UNIVERSITY) 20 April 2018 (2018-04-20) entire document	1-10
A	WO 2018071639 A1 (ADVANCED BIOMATRIX INC) 19 April 2018 (2018-04-19) entire document	1-10



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

23 March 2020

Date of mailing of the international search report

31 March 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/129799

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108452375	A	28 August 2018	None			
CN	107936685	A	20 April 2018	None			
WO	2018071639	A1	19 April 2018	EP	3526007	A1	21 August 2019
				CA	3037280	A1	19 April 2018
				KR	20190070922	A	21 June 2019
				JP	2019530461	A	24 October 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/129799

A. 主题的分类

C09D 11/02 (2014.01) i; C09D 11/03 (2014.01) 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)

C09D; A61L; 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))

CNKI, CNABS, DWPI, EPDOC; 3D打印, 墨水, 纳米, 催化剂, 壳聚糖, 聚乙烯醇, 纤维素, 聚乙二醇, 儿茶素, 单宁酸, 聚马来酸, 柠檬酸, 三羧酸丙烷, 四羧酸丁烷, 硼酸盐, 3D printing, ink, nanometer, catalyst, chitosan, polyvinyl alcohol, poval, cellulose, polyethylene glycol, catechin, tannin, poly(maleic acid), citric acid, tricarboxylate, propyl tetracarboxylate, borate

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
X	Patrycja Domalik-pyzik等. "Characterization of Graphene Oxide-loaded Chitosan Hydrogels and Their Application for 3D Printing" Engineering of Biomaterials, 第20卷, 第143期, 2017年 10月 15日 (2017 - 10 - 15), 第83页	1-10
A	CN 108452375 A (广州贝奥吉因生物科技有限公司) 2018年 8月 28日 (2018 - 08 - 28) 全文	1-10
A	CN 107936685 A (同济大学) 2018年 4月 20日 (2018 - 04 - 20) 全文	1-10
A	WO 2018071639 A1 (ADVANCED BIOMATRIX INC) 2018年 4月 19日 (2018 - 04 - 19) 全文	1-10

☐ 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 3月 23日

国际检索报告邮寄日期

2020年 3月 31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

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/129799

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	108452375	A	2018年 8月 28日	无			
CN	107936685	A	2018年 4月 20日	无			
WO	2018071639	A1	2018年 4月 19日	EP	3526007	A1	2019年 8月 21日
				CA	3037280	A1	2018年 4月 19日
				KR	20190070922	A	2019年 6月 21日
				JP	2019530461	A	2019年 10月 24日