



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I747712 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：110101359

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 01 月 14 日

(51)Int. Cl. : **B29C64/106 (2017.01)****B33Y10/00 (2015.01)****B33Y70/00 (2020.01)**

(71)申請人：國立臺灣科技大學(中華民國) NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (TW)

臺北市大安區基隆路四段 43 號

(72)發明人：陳崇賢 CHERN, CHORNG-SHYAN (TW)；鄭正元 JENG, JENG-YWAN (TW)；張雅婷 CHANG, YA-TING (TW)；呂承哲 LU, CHENG-CHE (TW)

(74)代理人：何秋遠

(56)參考文獻：

TW 201739821A

CN 109789633A

CN 111565915A

CN 112126215A

US 2020/0331196A1

審查人員：李定炘

申請專利範圍項數：項 圖式數： 共頁

(54)名稱

3D 列印套組、以及使用其進行 3D 噴墨列印之方法

(57)摘要

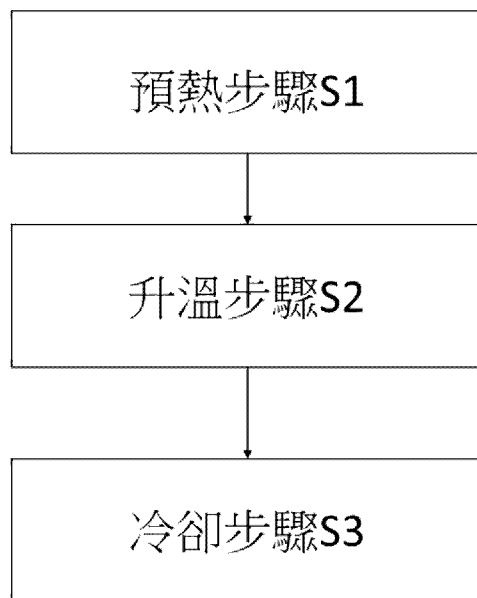
本發明提供一種 3D 噴墨列印方法，其係包括：預熱步驟：使用一外部加熱源將一第一組合物所構成之主體層加熱至一第一溫度；該主體層的厚度為在 10 $\mu$ m 至 500 $\mu$ m 之間，單位密度為在 0.1 至 1.0g/cm<sup>3</sup>，該第一溫度為小於該第一組合物的熔點；升溫步驟：在該第一溫度下將一第二組合物塗覆於該第一組合物之表面進行交聯聚合放熱反應，使該主體層升溫至第二溫度而成為熔融態；以及冷卻步驟：使熔融態的該主體層冷卻降溫並固化成型。

The present invention provides a method for 3D inkjet printing, which comprises: a preheating step: using an external heating source to heat a main body layer composed of a first composition to a first temperature, wherein the main body layer has a thickness of 10  $\mu$ m to 500  $\mu$ m and a unit density of 0.1 to 1.0 g/cm<sup>3</sup>, and the first temperature is less than the melting point of the first composition; a heating step: a second composition is applied to the surface of the first composition at the first temperature of the composite to proceed an exothermic cross-linking polymerization, so that the main body layer is heated to a second temperature to become a molten state; and a cooling step: the main body layer in the molten state is cooled down and solidified to form.

指定代表圖：

符號簡單說明：

S1~S3:步驟



【圖1】



110年10月13日 修正

I747712

**【發明摘要】****【中文發明名稱】** 3D列印套組、以及使用其進行3D噴墨列印之方法**【英文發明名稱】** 3D PRINTING SET AND METHOD FOR 3D INKJET PRINTING BY USING THE SAME

**【中文】** 本發明提供一種3D噴墨列印方法，其係包括：預熱步驟：使用一外部加熱源將一第一組合物所構成之主體層加熱至一第一溫度；該主體層的厚度為在10 $\mu\text{m}$ 至500 $\mu\text{m}$ 之間，單位密度為在0.1至1.0g/cm<sup>3</sup>，該第一溫度為小於該第一組合物的熔點；升溫步驟：在該第一溫度下將一第二組合物塗覆於該第一組合物之表面進行交聯聚合放熱反應，使該主體層升溫至第二溫度而成為熔融態；以及冷卻步驟：使熔融態的該主體層冷卻降溫並固化成型。

**【英文】** The present invention provides a method for 3D inkjet printing, which comprises: a preheating step: using an external heating source to heat a main body layer composed of a first composition to a first temperature, wherein the main body layer has a thickness of 10  $\mu\text{m}$  to 500  $\mu\text{m}$  and a unit density of 0.1 to 1.0 g/cm<sup>3</sup>, and the first temperature is less than the melting point of the first composition; a heating step: a second composition is applied to the surface of the first composition at the first temperature of the composite to proceed an exothermic cross-linking polymerization, so that the main body layer is heated to a second temperature to become a molten state; and a cooling step: the main body layer in the molten state is cooled down and solidified to form.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

S1~S3:步驟

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 3D列印套組、以及使用其進行3D噴墨列印之方法

【英文發明名稱】 3D PRINTING SET AND METHOD FOR 3D INKJET PRINTING BY USING THE SAME

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於立體列印技術，特別是關於一種3D噴墨列印技術。

### 【先前技術】

【0002】 3D 列印技術由於具備便捷快速成型( Rapid Prototyping, RP)、能夠減低研發成本、縮短研發週期、提高新產品開發成功率、以及滿足個人製作與現地製造的需求等等之優良特性，因而自 1980 年代開始萌芽起 3D 列印持續快速地發展，不只有關之技術、裝置、製程、方法等不斷地創新突破，3D 列印機型、種類亦不斷地持續推陳出新，而且在列印的品質、速度、可列印物品大小、輸出穩定性等各方面亦顯著地提昇，近十年來，3D 列印市場規模更是飛躍地成長擴大。

【0003】 基本上，3D 列印成型技術是一種能夠在不使用刀具、模具或卡具之條件下，運用有如建構金字塔之層層堆疊的技術概念，自動且快速地將複雜形狀的設計圖像製作成三維立體形狀的實體物之快速成型方法。質言之，3D 列印是基於切層、堆疊、加法製造的原理，將含有特定的塑膠、金屬等成分之成型材料，經溶液化、溶劑化或熔融處理後，利用 3D 列印設備直接精密噴墨列印在一個平面上，再藉由光能、電能、化學能予以燒結、

黏合、乾燥、固化形成 XY 軸 2 維平面層，接著於 Z 軸方向移動並精準定位而一層一層地疊加起來，最終形成立體形狀的三維實體物。

【0004】目前，3D列印方法十分多樣，舉例來說，有熔融沉積成型（Fused Deposition Modeling，FDM；又稱為Fused Filament Fabrication，FFM）、層狀物體製造（Laminated Object Manufacturing，LOM）、數位光處理(Digital Light Processing，DLP；又稱為Film Transfer Imaging，FTI)、立體平板印刷（Stereo-lithography Apparatus，SLA）、膠水固化噴印(Plaster-based 3D printing或Powder bed and inkjet head 3D printing，3DP)、選擇性雷射燒結（Selective Laser Sintering，SLS）、選擇性雷射熔化(Selective Laser Melting，SLM；或稱為Direct Metal Laser Sintering，DMLS)等之立體成型方式。另外，惠普公司(Hewlett-Packard Inc.)在2014年發表了多射流熔融技術(Multi Jet Fusion technology)，此技術是利用熱泡式噴嘴噴出熱觸媒進行圖案化，經過紅外光照射後，熱觸媒被誘發而釋放熱量到達200°C熔化塑膠粉末，成為可以直接做塑膠粉末燒融之3D列印系統，並且兼具速度跟精度。

【0005】然而，上述之多射流熔融技術中所使用的熱觸媒大多是包含了一些深色的吸收光波物質，因此經列印成型的成品大多為深色，若使用淺色材料可能會降低能量吸收，導致成型失敗或者成型時間延長；另外，現有的多射流熔融技術只能讓 3D 成型材產生物理交聯，因此在機械強度部分仍有不足。從而，如何開發一種能夠解決上述習用技術之缺點，實為相關技術領域者目前所迫切需要解決之課題。

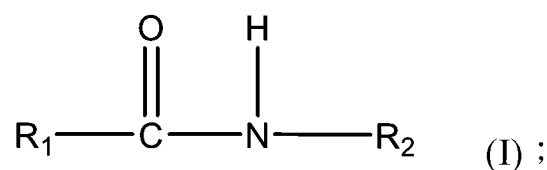
### 【發明內容】

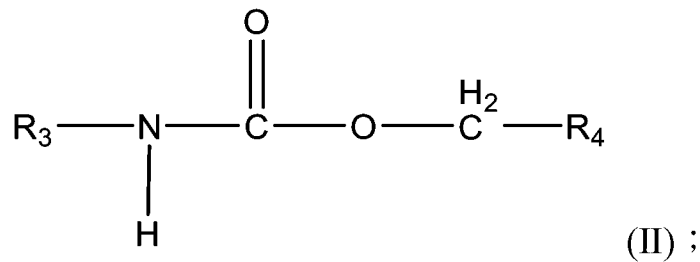
【0006】是以，本發明人等經由潛心研究及尋找用於解決傳統技術之上述問題點的各種可能方案，進而開發出一種3D噴墨列印方法，係藉由將

反應型融合劑快速噴塗在鋪層好的預熱高分子粉體列印區域，同時施加近紅外光熱源，引發反應型融合劑與高分子粉體之交聯聚合反應並放出大量熱，產生增效作用(synergistic effect)，致使其溫度高於高分子粉體之熔點，因此能夠以較低的熱量將高分子粉體熔融成型，並且透過化學交聯能夠有效提升成品的機械強度。本發明列印速度比傳統3D雷射燒熔高分子粉體之技術快10倍以上，可在短時間內完成機械性質極佳的物件，緻密及精度相當於模具射出成形，可應用的層面將更加廣泛，卻能省下開發模具的高額成本，為工業界產品打樣及數位製造建立全新里程碑。另外，由於本發明是利用化學反應熱將高分子粉體熔融，因此就算添加淺色色料進行列印也不會影響列印速度及品質。

【0007】亦即，本發明可以提供一種3D噴墨列印方法，其係包括：預熱步驟：使用一外部加熱源將一第一組合物所構成之主體層加熱至一第一溫度；該主體層的厚度為在10 $\mu\text{m}$ 至500 $\mu\text{m}$ 之間，單位密度為在0.1至1.0g/cm<sup>3</sup>，該第一溫度為小於該第一組合物的熔點；升溫步驟：在該第一溫度下將一第二組合物塗覆於該第一組合物之表面進行交聯聚合放熱反應，使該主體層升溫至第二溫度而成為熔融態；以及冷卻步驟：使熔融態的該主體層冷卻降溫並固化成型。

【0008】根據本發明之一實施例，該第一組合物係至少包含有成型材，該成型材為具有以化學式(I)所代表的化學結構之化合物A、以化學式(II)所代表的化學結構之化合物B、或多胺類化合物：





在上述化學式(I)、(II)中， $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、及 $\text{R}_4$ 係各自獨立地表示烷基或芳烴基。

【0009】 根據本發明之一實施例，該第二組合物至少包括具有 $\text{O}=\text{C}=\text{N}$ -官能基的化合物C，並且在該主體層中之該成型材相對於該化合物C的重量比為在1：1至10：1之間。

【0010】 根據本發明之一實施例，該第一溫度與該第一組合物的熔點的差值為在 $10^\circ\text{C}$ 至 $100^\circ\text{C}$ 之間。

【0011】 根據本發明之一實施例，該第二溫度為大於該第一組合物的熔點。

【0012】 根據本發明之一實施例，該第二組合物進一步包含選自催化劑、物性調整劑、分散劑、助溶劑、及著色劑中之至少一種。

【0013】 根據本發明之一實施例，3D噴墨列印方法其中該催化劑為二月桂酸二丁基錫(DBTDL)。

【0014】 根據本發明之一實施例，該物性調整劑為選自多元醇類、聚醚多元醇類、聚酯多元醇類、及其組合中之至少一種。

【0015】 根據本發明之一實施例，在該升溫步驟中，是以平塗法、濺鍍法、噴塗法、流延塗布法、輥塗法、及條塗法中之任一種方法將該第二組合物塗布於該第一組合物的表面。

【0016】 根據本發明之一實施例，該第二組合物進一步包含選自催化劑、物性調整劑、分散劑、助溶劑、及著色劑中之至少一種。

【0017】 根據本發明之一實施例，該催化劑為二月桂酸二丁基錫(DBTDL)。



【0018】 根據本發明之一實施例，該物性調整劑為選自多元醇類、聚醚多元醇類、聚酯多元醇類、及其組合中之至少一種。

【圖式簡單說明】

【0019】

圖1為顯示本發明之高速3D噴墨列印的標準流程圖。

圖2 為顯示本發明之實施例中PA-12之非恆溫掃描曲線比較圖。

圖3為顯示本發明之樣品1至樣品5的恆溫掃描曲線比較圖。

圖4為顯示本發明之樣品2的恆溫掃描曲線比較圖。

圖5為顯示本發明之樣品3的恆溫掃描曲線比較圖。

圖6為顯示本發明之樣品1至樣品5中PA-12與H12-MDI進行反應的放熱量比較圖。

圖7為顯示本發明之樣品2、及樣品6的恆溫掃描曲線比較圖。

圖8為顯示本發明之樣品3、及樣品7的恆溫掃描曲線比較圖。

圖9為顯示本發明之樣品8、及樣品10的恆溫掃描曲線比較圖。

圖10為顯示本發明之樣品9、及樣品10的恆溫掃描曲線比較圖。

圖11為顯示本發明之樣品6、樣品10、及樣品12的恆溫掃描曲線比較圖。

圖12為顯示本發明之樣品13、及樣品14的非恆溫掃描曲線比較圖。

圖13為顯示本發明之樣品15、及樣品16的恆溫掃描曲線比較圖。

圖14為顯示本發明之樣品17、樣品18、和樣品20的恆溫掃描曲線比較圖。

圖15為顯示本發明之樣品19至樣品22的恆溫掃描曲線比較圖。

圖16為顯示本發明之實施例中TPU之非恆溫掃描曲線比較圖

圖17為顯示本發明之樣品23、樣品24、和樣品25的恆溫掃描曲線比較圖。

圖18A至C為分別顯示PA12、成品T1、成品S2的SEM圖。

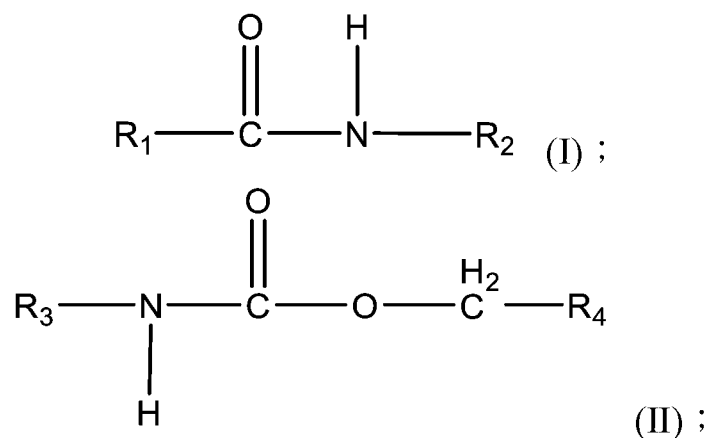
### 【實施方式】

【0020】 以下，針對本發明的實施態樣列舉不同的具體實施例而更加詳盡地敘述與說明，以便使本發明的精神與內容更為完備而易於瞭解；然而，本項技藝中具有通常知識者應當明瞭本發明當然不受限於此等實例而已，亦可利用其他相同或均等的功能與步驟順序來達成本發明。

【0021】 有關本發明之前述及其他技術內容、特點與功效，在以下配合參考圖式之實施態樣的詳細說明中，將可清楚的呈現。以下實施例中所提到的方向用語，例如：上、下、左、右、前或後等，僅是用於參照隨附圖式的方向。因此，該等方向用語僅是用於說明而非用於限制本發明，本發明當可以其他任何方式來實現。

【0022】 首先，請參閱圖1，其為顯示本發明之高速3D的標準流程圖，該方法包含預熱步驟S1、升溫步驟S2、冷卻步驟S3。

【0023】 在預熱步驟S1中，是利用滾筒將第一組合物均勻鋪層，形成一主體層，並使用一外部加熱源將該主體層加熱至第一溫度。該第一組合物至少包含有成型材，該成型材係具有以化學式(I)所代表的化學結構之化合物A、或以化學式(II)所代表的化學結構之化合物B、或多胺類化合物：



【0024】 根據本發明之一觀點，在上述化學式(I)、(II)中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及 $R_4$ 係各自獨立地表示烷基、或芳烴基。舉例來說，該化合物A可以是半結晶型聚醯胺，較佳為聚醯胺-6(PA-6)、聚醯胺-66 (PA-66)、聚醯胺-610 (PA-610)、聚醯胺-1010 (PA-1010)、聚醯胺-11 (PA-11)、聚醯胺-12 (PA-12)、聚醯胺-9 (PA-9)、聚醯胺-612 (PA-612)、聚醯胺-121 (PA-121)、聚鄰苯二甲醯胺(PPA)、聚對苯二甲醯對苯二胺(PPTA)；該化合物B可以是聚氨酯(PU)、較佳為熱塑型聚氨酯(TPU)。

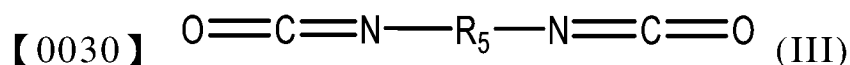
【0025】 又，在一實施例中，該多胺類化合物的較佳例子包含直鏈脂肪族多胺類、支鏈脂肪族多胺類、環狀脂肪族多胺類中之至少一種；更佳為乙二胺(Ethylenediamine)、1,3-丙二胺(1,3-propanediamine)、1,4-丁二胺(1,4-butanediamine)、1,5-戊二胺(1,5-pentanediamine)、二乙烯三胺(diethylenetriamine)、1,2-丙二胺(1,2-propanediamine)、1,4-二氮環庚烷、苯二胺(phenylenediamine)。

【0026】 承上，該主體層的厚度並未特別加以限制，一般為在 $10\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 之間；較佳為在 $10\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ 之間；更佳為在 $50\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$ 之間。另外，該主體層的單位密度一般為在 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之間；較佳為在 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 之間；最佳為在 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 之間。

【0027】 接著，升溫步驟S2是在該第一溫度下將一第二組合物塗覆在該第一組合物的表面，塗布方法可以是平塗法、濺鍍法、噴塗法、流延塗布法、輥塗法、及條塗法中之任一種；較佳是利用熱泡式噴頭或壓電式噴頭將第二組合物噴塗到該第一組合物的表面。該熱泡式噴頭或該壓電噴頭可經由3D列印裝置的處理單元控制噴塗的範圍，藉此符合欲列印之立體物件的多個剖面圖檔的圖案。當使用熱泡式噴頭時，該第二組合物在室溫下的黏度較佳為在4cps以下；而當使用壓電式噴頭時，該第二組合物在室溫下的黏度較佳為在6至8cps、19至23cps、或30cps。

【0028】 該第二組合物為包含具有能夠與該第一組合物進行化學反應並放出熱量的機能反應型融合劑，因此該第一組合物與該第二組合物接觸後便會發生交聯聚合反應，使該主體層升溫至第二溫度而成為熔融態。

【0029】 根據本發明的技術思想，該第二組合物至少包括以具有O=C=N-官能基的化合物，特別是具有以化學式(III)所代表的化學結構之化合物C：



【0031】 在上述化學式(III)中，R<sub>5</sub>係表示烷基、或芳烴基；舉例來說，該化合物C可以是甲苯二異氰酸酯(TDI)、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、二環己基甲烷二異氰酸酯(H<sub>12</sub>MDI)、賴氨酸二異氰酸酯(LDI)。

【0032】 另外，化合物C也可以是HDI的多聚體(HDI polyisocyanates)，像是HDI三聚體(HDI isocyanurate trimer)，例如異氰尿酸三縮水甘油酯(1,3,5-triazine-2,4,6(1H, 3H, 5H)-trione)、1,3,5-三(6-異氰酸基己基)(( 1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)))；或是HDI縮二脲(HDI biuret)，例如1,3,5-Tris(6-hydroxyhexyl)biuret triisocyanate。再者，該化合物C也可以是氰酸鹽類，像是氰酸鉀、氫酸鈉、或氰酸胺等。

【0033】 承上所述，該第二組合物除了含有上述化合物C以外，還進一步包含溶劑、催化劑、物性調整劑、分散劑、助溶劑、及著色劑中之任一種或一種以上的成分。

【0034】 根據本發明的創作思想，該催化劑可以是二月桂酸二丁基錫(DBTDL)、三乙烯二胺、辛酸亞錫(Stannous Octoate)、二辛基馬來酸酯錫

(Dioctyltin dilaurate)、甲基磺酸鉍(Bismuth methansulfonate)、及羧酸鉍(Bismuth Carboxylate)中之一種或一種以上。

【0035】 又，根據本發明的創作思想，該物性調整劑可以是多元醇類(polyols)，例如乙二醇(Ethylene glycol)、二乙二醇(Diethylene glycol)、丙三醇(Glycerol)、1,4-丁二醇(1,4-Butylene glycol)、1,6-己二醇(1,6-hexanediol)、三丙二醇(Tripropylene glycol)、三羥甲基丙烷(trimethylolpropane)、季戊四醇(Pentaerythritol)；也可以是聚醚多元醇類(Polyether polyol)，例如聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG)、聚丙二醇(Polypropylene glycol, PPG)、聚四氫呋喃(polytetramethylene ether glycol, PTMG)；或是聚酯多元醇類(PE)，包括脂肪族聚酯多元醇及芳香族聚脂多元醇。

【0036】 另外，該著色劑可以是含有碳黑、白色顏料、紅色顏料、或黃色顏料等不同顏色的顏料，藉此能夠在進行3D列印過程中同時完成上色。

【0037】 在本發明之實施例所使用的外部加熱源為波長在 $1\mu\text{m}$ 至 $700\text{nm}$ 的近紅外光加熱器，但並不以此為限，也可以使用電阻加熱器或電磁加熱器，控制環境溫度為在第一溫度。

【0038】 再者，為使第一組合物與該第二組合物充分反應，該第一組合物中之成型材相對於該第二組合物中之化合物C的重量比一般為在1：1至10：1之間；較佳為在1：1至5：1之間；更佳為在1：2至1：3之間。

【0039】 另外，在冷卻步驟S3中，是在一反應時間後將該外部加熱源移除，以使該主體層冷卻降溫並固化成型，即完成單層之列印。該反應時間一般為在0.05秒至100秒之間；較佳為在0.05秒至80秒之間；更佳為在0.1秒至70秒之間；最佳為在0.1秒至50秒之間。

【0040】 根據本發明的創作思想，該第一溫度一般為低於該第一組合物的熔點，並且該第一溫度與該第一組合物的熔點的差值較佳為在10°C至100°C之間；更佳為在10°C至80°C之間；最佳為在10°C至50°C之間。另外，該第二溫度一般為高於該第一組合物的熔點，並且該第二溫度與該第一組合物的熔點的差值較佳為在10°C至100°C之間；更佳為在10°C至80°C之間；最佳為在10°C至50°C之間。

【0041】 以下，進一步以具體實施例來說明本發明。

#### 《聚醯胺PA-12之熱性質分析》

【0042】 首先，利用示差掃描熱分析儀(DSC)對於第一組合物聚醯胺PA-12粉體進行非恆溫掃描，鑑定PA-12粉體的熱性質。使用之升溫掃描速度為5 °C/min，從室溫掃描到200 °C，且須先以相同條件對樣品作退火熱處理 (annealing) 的動作。PA-12之非恆溫掃描DSC曲線如圖3所示。而樣品經退火後所獲得的聚醯胺的熱性質數據記錄於表1中。

【0043】 表1

樣品	Onset Tm (°C)	Peak Tm (°C)	Total melting heat (J/g)
PA-12	165.68	174.01	58.07
	165.95	174.11	52.69
	171.62	177.91	52.70
平均值	167.8±2.7	175.3±1.8	54.5±2.5

【0044】 由表1及圖2進行熱性質分析可得知，本案所使用的PA-12之熔點約為175 °C。此部分實驗結果可幫助設計3D列印過程使用之第一溫度，後續將以160、165、180 °C作為第一溫度進行PA-12與第二組合物放熱聚合反應之DSC分析實驗。

## 《含有觸媒之第二組合物與聚醯胺PA-12粉體的恆溫掃描分析》

【0045】 將PA-12、H<sub>12</sub>-MDI、及含有二月桂酸二丁基錫 (dibutyltin dilaurate (DBTDL))的N-甲基吡咯烷酮(NMP)以如表2所示之重量比混合均勻，並以如表2所示的溫度條件下以示差掃描量熱儀(Differential Scanning Calorimetry, DSC)進行恆溫掃描，並將各樣品的放熱峰時間(peak time)，及樣品的放熱量記錄於表2中。其中反應型融合劑H<sub>12</sub>-MDI是溶在丁酮(MEK)中(配製濃度為30 wt%)。

【0046】 表2

樣品	構成分(重量比)			溫度 (°C)	Peak time (min)	Heat (J/g) <sup>a</sup>	Heat (J/g) <sup>b</sup>
	PA-12	第二組合物					
		H <sub>12</sub> MDI	DBTDL/NMP				
1	1	1	4×10 <sup>-3</sup> /0.396	160	2.39	10.39	24.94
2	2	1	4×10 <sup>-3</sup> /0.396		1.75	9.01 <sup>c</sup>	27.39
3	3	1	4×10 <sup>-3</sup> /0.396		1.70	7.47 <sup>c</sup>	32.87
4	4	1	4×10 <sup>-3</sup> /0.396		1.16	13.47	72.74
5	5	1	4×10 <sup>-3</sup> /0.396		1.01	16.93	108.35
6	2	1	0		1.97	27.22	81.66
7	3	1	0		1.85	24.33	97.32
8	2	1	4×10 <sup>-3</sup> /0.396	165	1.83	6.60	22.44
9	3	1	4×10 <sup>-3</sup> /0.396		1.56	10.93	48.09
10	2	1	0		2.47	33.65	100.95
11	3	1	0		1.90	30.76	123.04
12	2	1	0	180	1.41	26.43	79.29

<sup>a</sup> 每克樣品(PA-12+H<sub>12</sub>MDI)之反應放熱量(Total heat per g sample)  
<sup>b</sup> 每克 H<sub>12</sub>MDI 之反應放熱量(Total heat per g H<sub>12</sub>MDI)  
<sup>c</sup> 從 DSC 曲線中觀察到熔融現象

【0047】 圖3為顯示樣品1至5的恆溫掃描曲線比較圖，由圖3可知，PA-12與H<sub>12</sub>-MDI在有添加觸媒狀況下，會呈現相當快速之放熱反應。另外，單獨觀察樣品1至5的恆溫掃描曲線比較圖時，可以觀察到樣品2及樣品3在放熱反應後有部分 PA-12 熔融之跡象，分別如圖4及圖5所示；又，圖6為顯示樣品1至樣品5中之PA-12與H<sub>12</sub>-MDI進行反應的放熱量(Total heat

per g sample (PA-12+H<sub>12</sub>MDI) )，樣品2及樣品3的反應放熱量分別是9.01J/g及7.47J/g，而樣品1、樣品4及樣品5的反應放熱量分別是10.39J/g、13.47J/g、及16.93J/g，由此可知樣品2及樣品3中之PA-12與H<sub>12</sub>-MDI的反應受到PA-12 熔融之干擾而呈現較低之放熱量。然而此現象卻未在樣品1、樣品4及樣品5中觀察到，因此PA-12/H<sub>12</sub>-MDI 之重量比在以PA-12 粉體作為第一組合物之成分時扮演著重要的角色，較佳為採用PA-12/H<sub>12</sub>-MDI = 2/1 或 3/1 之配方。

【0048】 接著，請參閱圖7，其為顯示100%之PA-12、樣品2、及樣品6的恆溫掃描曲線比較圖；由圖7可知，在沒有H<sub>12</sub>-MDI存在的狀況下，PA-12本身在160 °C並無任何化學反應發生。另外，在有添加DBTDL/NMP的樣品2中，PA-12與H<sub>12</sub>-MDI反應所釋放的總熱量較沒有添加DBTDL/NMP的樣品6所釋放的總熱量來得小，但是樣品2之反應速率較沒有添加DBTDL/NMP的樣品6來得快，這可能是因為部分 PA-12 熔融現象干擾所致。此現象在如圖8所示樣品3、及樣品7的恆溫掃描曲線比較圖、在如圖9所示之樣品8、及樣品10的恆溫掃描曲線比較圖、以及在如圖10所示樣品9、及樣品10的恆溫掃描曲線比較圖皆可觀察到，顯示添加觸媒(DBTDL/NMP)對於PA-12與H<sub>12</sub>-MDI反應效果不會受到PA-12與H<sub>12</sub>-MDI的比例或是反應溫度影響，能夠有效提升反應速率。

【0049】 又，請參閱圖11，其為顯示樣品6、樣品10、及樣品12的恆溫掃描曲線比較圖。由圖11可知，在樣品6、樣品10、及樣品12之中，以樣品12的反應最快、樣品10次之、樣品6最慢；因此，在沒有添加觸媒(DBTDL/NMP)的情況下，相同比例的PA-12與H<sub>12</sub>-MDI反應速度會隨著反應溫度提高而增加。

《含有觸媒之第二組合物與聚醯胺PA-12粉體的非恆溫掃描分析》



【0050】 將PA-12、H<sub>12</sub>-MDI、及含有二月桂酸二丁基錫 (dibutyltin dilaurate (DBTDL))的N-甲基吡咯烷酮(NMP)以如表3所示之重量比混合均勻後，以示差掃描量熱儀(Differential Scanning Calorimetry, DSC)進行非恆溫掃描，並將所得數據結果記錄於表3。

【0051】 表3

樣品	構成分(重量比)			放熱(Exothermic)				吸熱(Endothermic)		
	PA-12	第二組合物		Onset T (°C)	Peak T (°C)	Heat <sup>a</sup> (J/g)	Heat <sup>b</sup> (J/g)	Onset T (°C)	Peak T (°C)	Total melting heat (J/g)
		H <sub>12</sub> MDI	DBTDL/NMP							
13	2	1	0	103.18	130.89	11.02	33.06	149.84	166.68	66.75
14	2	1	4×10 <sup>-3</sup> / 0.396	61.53	98.75	62.87	213.76	141.88	163.65	64.36
15	3	1	0	101.06	132.62	18.61	74.44	150.13	168.09	72.61
16	3	1	4×10 <sup>-3</sup> / 0.396	62.31	98.45	47.77	210.19	146.65	167.39	83.48

<sup>a</sup> 每克樣品(PA-12+H<sub>12</sub>MDI)之反應放熱量(Total heat per g sample)  
<sup>b</sup> 每克 H<sub>12</sub>MDI 之反應放熱量(Total heat per g H<sub>12</sub>MDI)

【0052】 請參閱表3之數據並配合參閱圖12及圖13，圖12為顯示樣品13、及樣品14的非恆溫掃描曲線比較圖，圖13為顯示樣品15、及樣品16的非恆溫掃描曲線比較圖。

【0053】 由表3、圖12及圖13可知，有添加觸媒(DBTDL/NMP)的樣品14、及樣品16呈現相當快速之放熱反應，其起始反應溫度(onset temperature)與放熱反應峰頂溫度(peak temperature)皆遠低於不含觸媒之樣品13、及樣品15。另外，由表3的數據結果也可觀察到，含有觸媒之樣品14及樣品16的總放熱量亦遠大於不含觸媒樣品13及15，這些實驗數據顯示添加觸媒(DBTDL/NMP)有助於3D噴墨列印速度。

【0054】 又，值得注意的是，含有觸媒之樣品14、及樣品16中之PA-12的起始熔融溫度較不含觸媒樣品13、及樣品15降得更低，此結果證實觸媒的存在與否可用來調控高分子之機械性質。

《含有物性調整劑之第二組合物與聚醯胺PA-12粉體的恆溫掃描分析》

【0055】 將PA-12、H<sub>12</sub>-MDI、及PEG-400以如表4所示之重量比混合均勻，並以如表4所示的溫度條件下以示差掃描量熱儀(Differential Scanning Calorimetry, DSC)進行恆溫掃描後，將各樣品的放熱峰時間(peak time)，及放熱量記錄於表4中。

【0056】 表4

樣品	構成分(重量比)			溫度(°C)	Peak time (min)	Heat (J/g) <sup>a</sup>	Heat (J/g) <sup>b</sup>
	PA-12	第二組合物					
		H <sub>12</sub> -MDI	PPG-400				
17	2	0.40	0.60	160	1.92	36.91	110.73
18	2	0.40	0.60	165	1.97	49.27	147.81
19	2	0.24	0.76	180	1.99	12.68	38.04
20	2	0.40	0.60		2.05	22.94	68.82
21	2	0.56	0.44		1.77	25.68	77.04
22	2	1	0		1.41	26.43	79.29
<sup>a</sup> 每克樣品(PA-12+H <sub>12</sub> MDI+PPG-400)之反應放熱量(Total heat per g sample)							
<sup>b</sup> 每克 H <sub>12</sub> MDI+PPG-400 之反應放熱量(Total heat per g H <sub>12</sub> MDI+PPG-400)							

【0057】 請參閱表4之數據並配合參閱圖14及圖15，圖14為顯示樣品17、樣品18、和樣品20的恆溫掃描曲線比較圖，圖15為顯示樣品19至樣品22的恆溫掃描曲線比較圖。

【0058】 由表4、及圖14可知，樣品17、樣品18、和樣品20的放熱峰時間依序分別為1.92、1.97、和1.99分鐘，顯示在沒有添加觸媒的情形下，仍能夠使反應在2分鐘內進行。另外，樣品20的反應放熱量為22.94J/g，明顯低於樣品17和樣品18的36.91 J/g和49.27 J/g，可能是部分 PA-12 熔融之干擾而造成此結果。

【0059】再者，由表4及圖15可知，和樣品22的結果相比，樣品19至樣品21的反應速率皆呈現較低之反應速率；並且隨著PPG-400的含量增加時，反應速率以及總放熱量皆隨之明顯下降。

【0060】接著，觀察反應完畢之樣品17至22的成型品外觀，樣品17與樣品18的成型品結構鬆散，無法延伸；而在樣品19至22在相同的溫度條件(180°C)下，反應完畢的樣品的延伸性會隨著PEG-400含量增加而增加。由此可知，在第二組合物中進一步添加物性調整劑(如PEG-400)能夠改變樣品的物性，藉以列印產生多用途之複合高分子材料。

《含有觸媒之第二組合物與熱塑性聚氨酯TPU(粉體)的恆溫掃描分析》

【0061】首先，確認本發明中所使用的TPU高分子粉體熔點。以示差掃描熱分析儀(DSC)對於TPU粉體進行非恆溫掃描，使用之升溫掃描速度為5 °C/min，從室溫掃描到250 °C，且須先以相同條件對樣品作退火熱處理 (annealing) 的動作。TPU之非恆溫掃描DSC曲線圖如圖16所示。而樣品經退火後所獲得的聚醯胺熱性質數據記錄於表5。

【0062】 表5

樣品	Onset Tm (°C)	Peak Tm (°C)	Total melting heat (J/g)
TPU	113	143	6.16

【0063】從表5圖17進行熱性質分析可得知，TPU之熔點約為143 °C。此部分實驗結果可幫助設計3D列印過程使用之樣品預熱溫度，因此後續以90 °C作為第一溫度進行TPU粉體與第二組合物放熱聚合反應之分析。

【0064】接著，將TPU、H<sub>12</sub>-MDI、及含有二月桂酸二丁基錫 (dibutyltin dilaurate (DBTDL))的N-甲基吡咯烷酮(NMP)以如表6所示之重量比混合均勻，並以90 °C的溫度條件以示差掃描量熱儀(Differential

Scanning Calorimetry, DSC) 進行恆溫掃描後，將各樣品的放熱峰時間 (peak time)，及放熱量記錄於表6。

【0065】 表6

樣品	構成分(重量比)			T (°C)	Peak time (min)	Heat (J/g) <sup>a</sup>	Heat (J/g) <sup>b</sup>
	TPU	第二組合物					
		H <sub>12</sub> MDI	DBTDL/NMP				
23	1	1	4×10 <sup>-3</sup> /0.396	90	0.80	36.49	87.58
24	2	1	4×10 <sup>-3</sup> /0.396		0.93	52.17	177.38
25	3	1	4×10 <sup>-3</sup> /0.396		1.07	42.31	186.16

<sup>a</sup> 每克樣品(TPU+H<sub>12</sub>MDI)之反應放熱量(Total heat per g sample)  
<sup>b</sup> 每克 H<sub>12</sub>MDI 之反應放熱量(Total heat per g H<sub>12</sub>MDI)

【0066】 請參閱表6之數據並配合參閱圖17，圖17為顯示樣品23、樣品24、和樣品25的恆溫掃描曲線比較圖。

【0067】 由表6及圖17可知，樣品23、24、及25 的放熱峰時間分別為0.8、0.93、及1.07分鐘，皆短於前述樣品1至22中以PA-12和H<sub>12</sub>-MDI的反應時間，而且所需的反應溫度更低，顯示以TPU、H<sub>12</sub>-MDI在有添加觸媒進行反應的情形下，其效果比以PA-12和H<sub>12</sub>-MDI的反應效果更佳，且更節省能源。

【0068】 接著，根據上述分析結果來進行本發明之3D噴墨列印試驗。

《製備例1至4》(製備第二組合物)

【0069】 將H<sub>12</sub>-MDI、丁酮(MEK)、含有1%之二月桂酸二丁基錫(dibutyltin dilaurate (DBTDL))的N-甲基吡咯烷酮(NMP)、以及PEG-400以如表7所示之重量百分比混合均勻，分別獲得第二組合物P1、P2、P3、及P4。

【0070】 表7

	製備例1	製備例2
--	------	------

第二組合物		P1	P2
H <sub>12</sub> -MDI(wt%)		30	15
MEK(wt%)		70	70
1%DBTDL/NMP(wt%)		0	0
PEG-400(wt%)		0	15
物性	黏度(cP)	1.59	0.66

### 《實施例1及2》

【0071】 在實施例1及2中使用聚酰胺12(簡稱PA-12；供應商：Sinterit；型號：PA12 Smooth；粉體內含有碳黑，粒徑範圍20-100 μm、平均粒徑38 μm、熔點182 °C、軟化點170 °C)作為第一組合物之成分。使用的3D列印機台是以研能科技公司的ComeTrue T10機台系統為基礎進行改裝，所使用之噴印模組為熱泡式噴墨技術，是以興立台公司之ST-201固定式噴碼機做為驅動器，搭配熱泡式噴頭和墨匣一體的SINLETAL INK 51645A之熱泡式噴頭墨水匣，並以4支近紅外光加熱器(電壓110 V、功率max 1 kW、波長1 μm、有效發熱區長度80 mm)進行加熱動作。

【0072】 將PA-12放置於3D列印機台的成型平台中，並以滾輪來回滾動使PA-12形成厚度均勻的主體層，該主體層的厚度及單位密度為如表8所示。然後再以近紅外光加熱器將主體層加熱至如表8所示之第一溫度。

【0073】 接著，將如表8所示之第二組合物以熱泡式噴頭均勻噴塗至該主體層表面的特定區域以進行交聯聚合放熱反應，該特定區域的面積為25mm×25mm，噴塗量為20mg，在該特定區域中之PA-12與第二組合物中之H<sub>12</sub>-MDI的重量比(PA-12：H<sub>12</sub>-MDI)為67：33。

【0074】 經過如表8所示之反應時間後，該主體層中之該特定區域變成熔融態，然後關閉該近紅外光加熱器，使該特定區域將降溫並固化，形

成單層立體物件。反覆上述步驟三次後獲得成品S1至S4，分別記錄完成成品S1至S4的所需時間後換算出列印速度，然後測試成品S1至S4的拉伸彈性模數、斷裂強度及斷裂伸長率，並將數值填入表8中。

《比較例1》

【0075】 在比較例1中使用與前述實施例1及2相同的PA-12作為第一組合物之成分進行3D列印，但未使用第二組組合物P1或第二組合物P2，其他3D列印條件與實施例1相同，進而獲得成品T1，記錄完成成品T1的所需時間後換算出列印速度。接著，測試成品T1的拉伸彈性模數、斷裂強度及斷裂伸長率，並將數值填入表8中。

【0076】 表8

		比較例1	實施例1	實施例2
第一組合物		PA-12	PA-12	PA-12
第二組合物		-	P1	P2
3D列印條件	主體層厚度(mm)	0.1	0.1	0.1
	主體層單位密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.45	0.45	0.45
	第二組合物噴印量	-	20mg	20mg
	噴印電壓(V)	-	11.04	11.04
	噴印脈衝(μs)	-	4	4
	噴印解析度(dpi)	-	600	600
	第一溫度(°C)	180	170	170
	反應時間(s)	40	30	30
列印速度(mm/s)		-	15	15
成品		T1	S1	S2
成品機械特性	彈性模數(MPa)	141	47	68

	極限抗拉強度 (MPa)	14.41	3.17	14.6
	斷裂伸長率(%)	10.18	6.66	21.22

【0077】由上表8的結果可知，成品T1成型後的極限抗拉強度為14.41Mpa、延伸率為10.18%；而成品S2成型後的極限抗拉強度為14.6Mpa與對照組相近，但成品S2的延伸率為21.22%，較對照組大幅提升約208%。另外，成品S1成型後的極限抗拉強度為3.17Mpa，較成品T1降低約78%、樣品22的延伸率為6.66%，較成品T1降低約35%。由於成品S1與成品S2在極限抗拉強度與延伸率皆有顯著差異，顯示在第二組合物中進一步添加物性調整劑(如PEG-400)能夠改變樣品的物性，藉以列印產生多用途之複合高分子材料。另外，請參閱圖18A至C，圖18A為PA12尚未被加熱時的SEM圖、圖18B為成品T1的SEM圖、及圖18C成品S2的SEM圖；從圖18B可看到成品T1的型態與圖18A中未經加熱的PA12類似，並無明顯燒結的情形發生，而從圖18C可看到成品S2有明顯燒結的情形，進而改變整體機械性質。

【0078】另外，在實施例1及實施例2中，僅需要加熱至170°C即可進行3D列印，而比較例1則需要加熱至180°C，顯示本發明之3D列印方法能夠有效利用化學反應熱作為熔化該主體層的一部份熱源，進而降低外部加熱源的熱量以達到節能之作用。

【0079】上面結合附圖對本發明的實施例進行了描述，但是本發明並不局限於上述的具體實施方式，上述的具體實施方式僅僅是示意性的，而不是限制性的，本領域的普通技術人員在本發明的啟示下，在不脫離本發明宗旨和申請專利範圍所保護的範圍情況下，還可做出很多形式，這些均屬於本發明的保護之內。

### 【符號說明】

【0080】

S1~S3:步驟



## 【發明申請專利範圍】

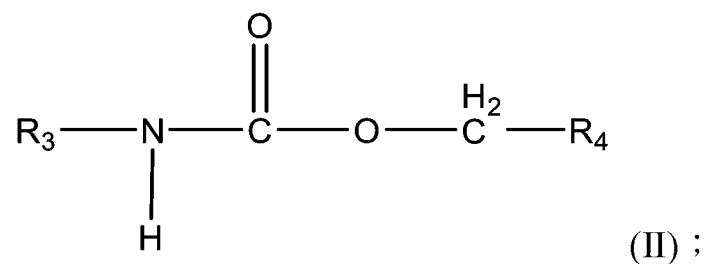
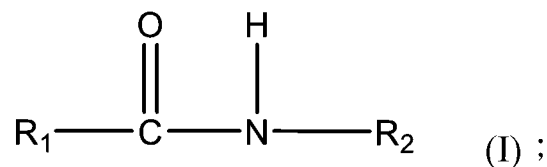
【請求項1】 一種3D噴墨列印方法，其係包括：

預熱步驟：使用一外部加熱源將一第一組合物所構成之主體層加熱至一第一溫度；該主體層的厚度為在10 $\mu\text{m}$ 至500 $\mu\text{m}$ 之間，單位密度為在0.1至1.0g/cm<sup>3</sup>，該第一溫度為小於該第一組合物的熔點；

升溫步驟：在該第一溫度下將一第二組合物塗覆於該主體層之表面進行交聯聚合放熱反應，使該主體層升溫至第二溫度而成為熔融態；以及

冷卻步驟：使熔融態的該主體層冷卻降溫並固化成型；其中

該第一組合物係至少包含有成型材，該成型材為以化學式(I) 所代表的化學結構之化合物A、以化學式(II)所代表的化學結構之化合物B、或多胺類化合物：



在上述化學式(I)、(II)中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及R<sub>4</sub>係各自獨立地表示烷基、或芳烴基；

該第二組合物至少包括具有O=C=N-官能基的化合物C，並且在該主體層中之該成型材相對於該化合物C的重量比為在1：1至10：1之間；

該列印方法是利用化學反應熱作為熔化該主體層的一部份熱源，藉此降低該外部加熱源的熱量。

【請求項2】 如請求項1所記載之3D噴墨列印方法，其中該第一溫度與該第一組合物的熔點的差值為在10°C至100°C之間。

【請求項3】 如請求項1所記載之3D噴墨列印方法，其中該第二溫度為大於該第一組合物的熔點。

【請求項4】 如請求項1所記載之3D噴墨列印方法，其中該第二組合物進一步包含選自催化劑、物性調整劑、分散劑、助溶劑、及著色劑中之至少一種。

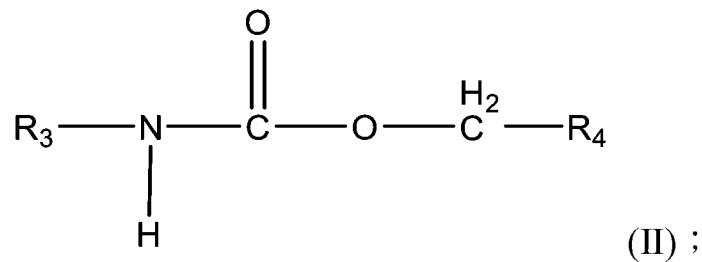
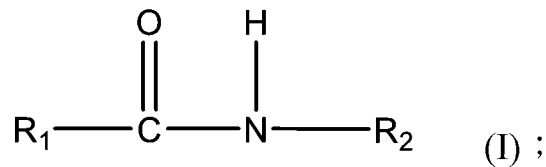
【請求項5】 如請求項4所記載之3D噴墨列印方法，其中該催化劑為二月桂酸二丁基錫(DBTDL)。

【請求項6】 如請求項4所記載之3D噴墨列印方法，其中該物性調整劑為選自乙二醇(Ethylene glycol)、二乙二醇(Diethylene glycol)、丙三醇(Glycerol)、1,4-丁二醇(1,4-Butylene glycol)、1,6-己二醇(1,6-hexanediol)、三丙二醇(Tripropylene glycol)、三羥甲基丙烷(trimethylolpropane)、季戊四醇(Pentaerythritol)、聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG)、聚丙二醇(Polypropylene glycol, PPG)、聚四氫呋喃(polytetramethylene ether glycol, PTMG)、脂肪族聚酯多元醇、芳香族聚酯多元醇、及其組合中之至少一種。

【請求項7】 如請求項1所記載之3D噴墨列印方法，其中在該升溫步驟中，是以平塗法、濺鍍法、噴塗法、流延塗布法、輥塗法、及條塗法中之任一種方法將該第二組合物塗布於該第一組合物的表面。

【請求項8】 一種用於3D列印之套組，其係包含有：

第一組合物，其為至少包含有一成型材，該成型材為以化學式(I)所代表的化學結構之化合物A、以化學式(II)所代表的化學結構之化合物B、或多胺類化合物：



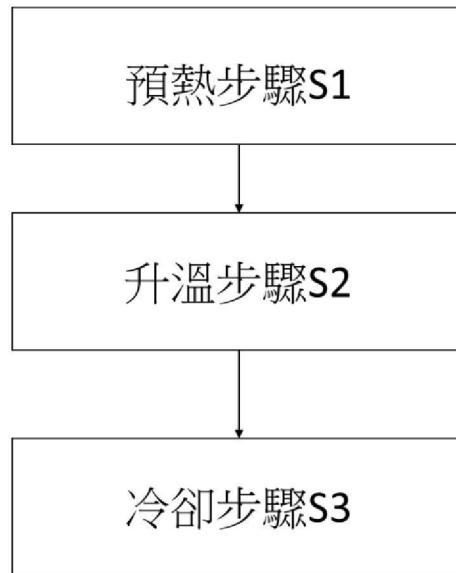
在上述化學式(I)、(II)中， $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、及 $\text{R}_4$ 係各自獨立地表示烷基、或芳烴基；以及

第二組合物，該第二組合物至少包括具有 $\text{O}=\text{C}=\text{N}$ -官能基的化合物C，並且該第一組合物中之該成型材相對於該第二組合物中之該化合物C的重量比為在1：1至10：1之間。

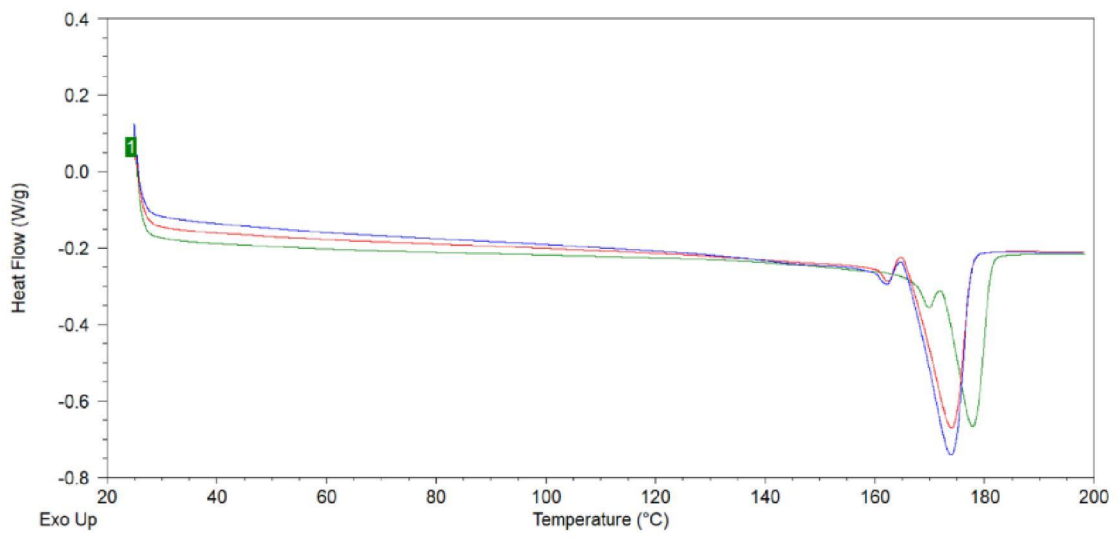
**【請求項9】** 如請求項8所記載之用於3D列印之套組，其中該第二組合物進一步包含有選自催化劑、物性調整劑、分散劑、助溶劑、及著色劑中之至少一種成分。

**【請求項10】** 如請求項9所記載之用於3D列印之套組，其中該催化劑為二月桂酸二丁基錫(DBTDL)，該物性調整劑為乙二醇(Ethylene glycol)、二乙二醇(Diethylene glycol)、丙三醇(Glycerol)、1,4-丁二醇(1,4-Butylene glycol)、1,6-己二醇(1,6-hexanediol)、三丙二醇(Tripropylene glycol)、三羥甲基丙烷(trimethylolpropane)、季戊四醇(Pentaerythritol)、聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG)、聚丙二醇(Polypropylene glycol, PPG)、聚四氫呋喃(polytetramethylene ether glycol, PTMG)、脂肪族聚酯多元醇、芳香族聚酯多元醇及其組合中之至少一種。

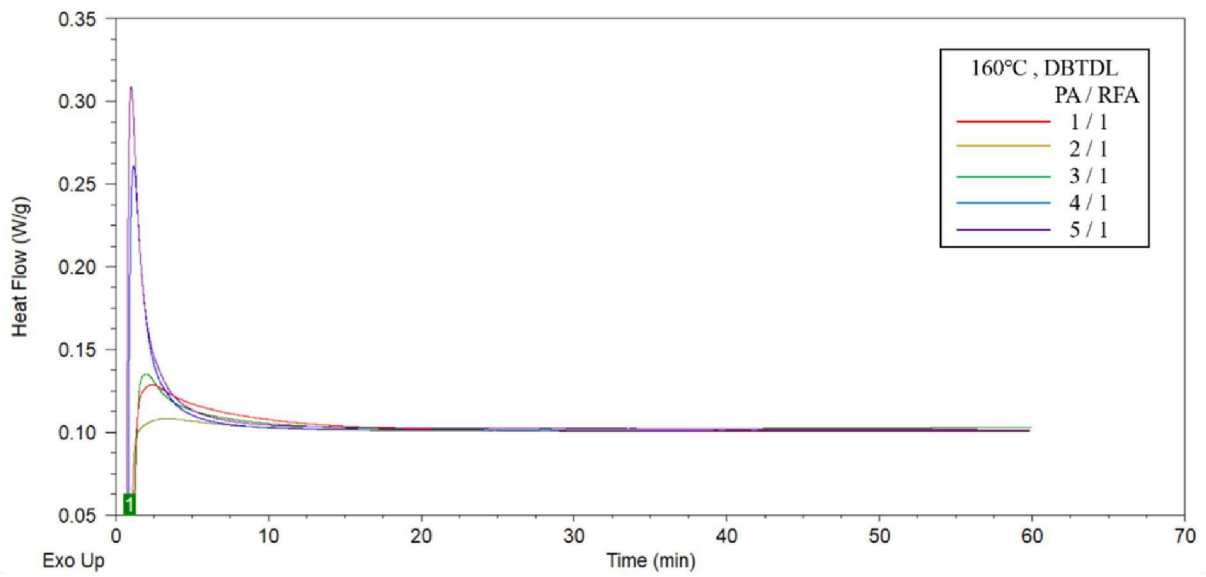
【發明圖式】



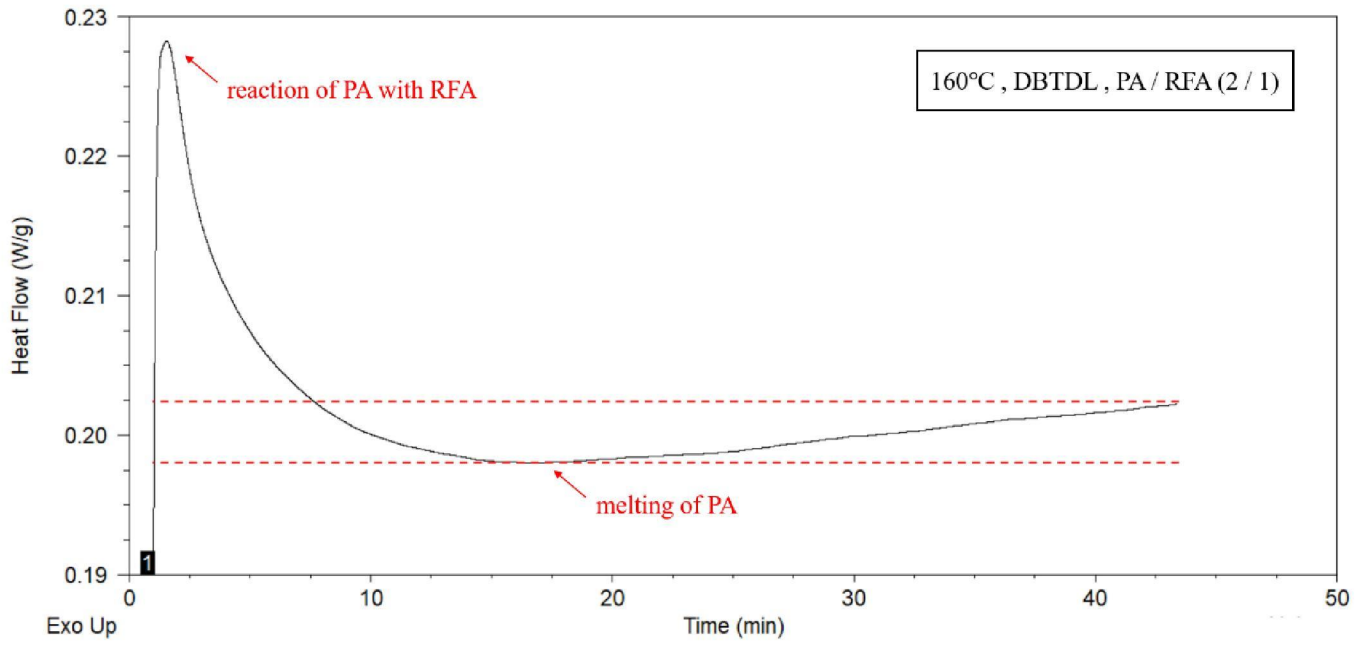
【圖1】



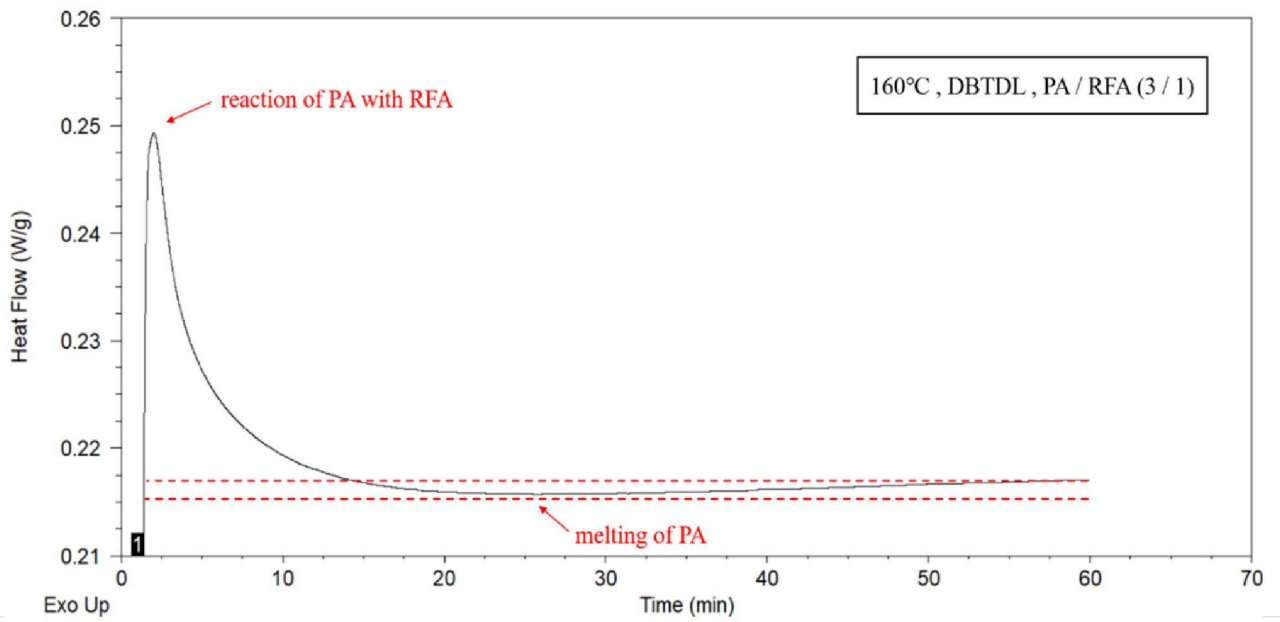
【圖2】



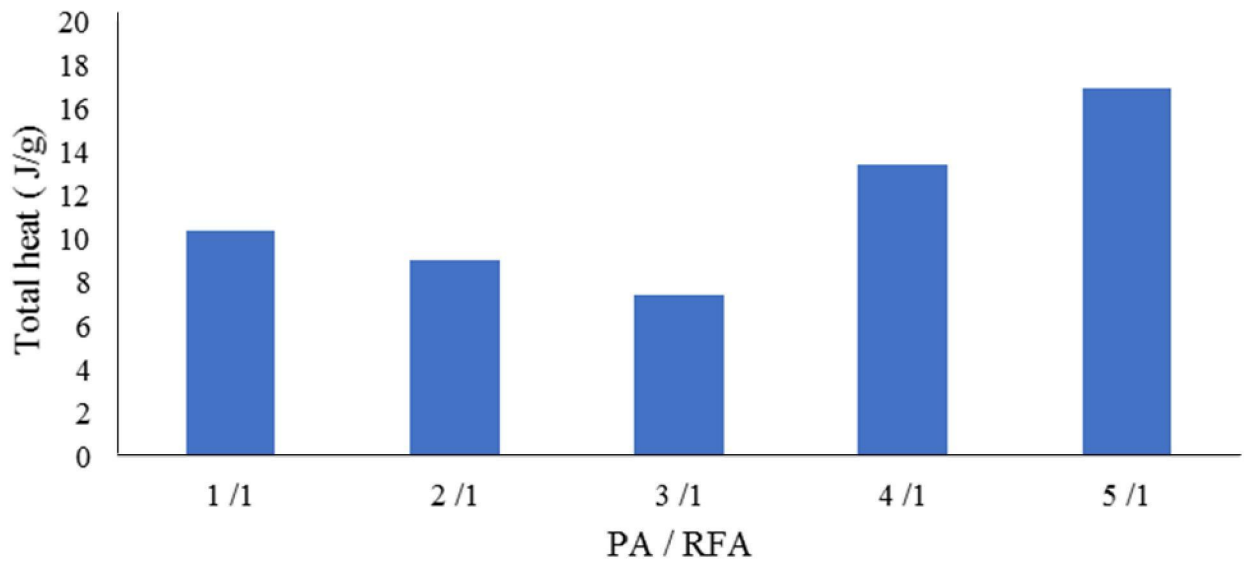
【圖3】



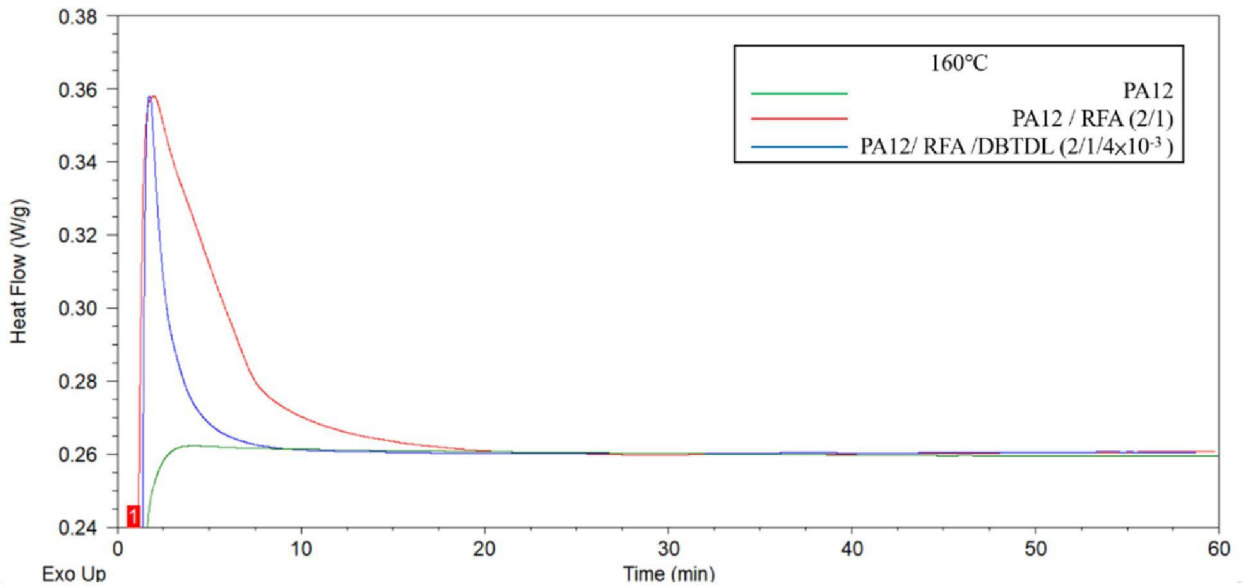
【圖4】



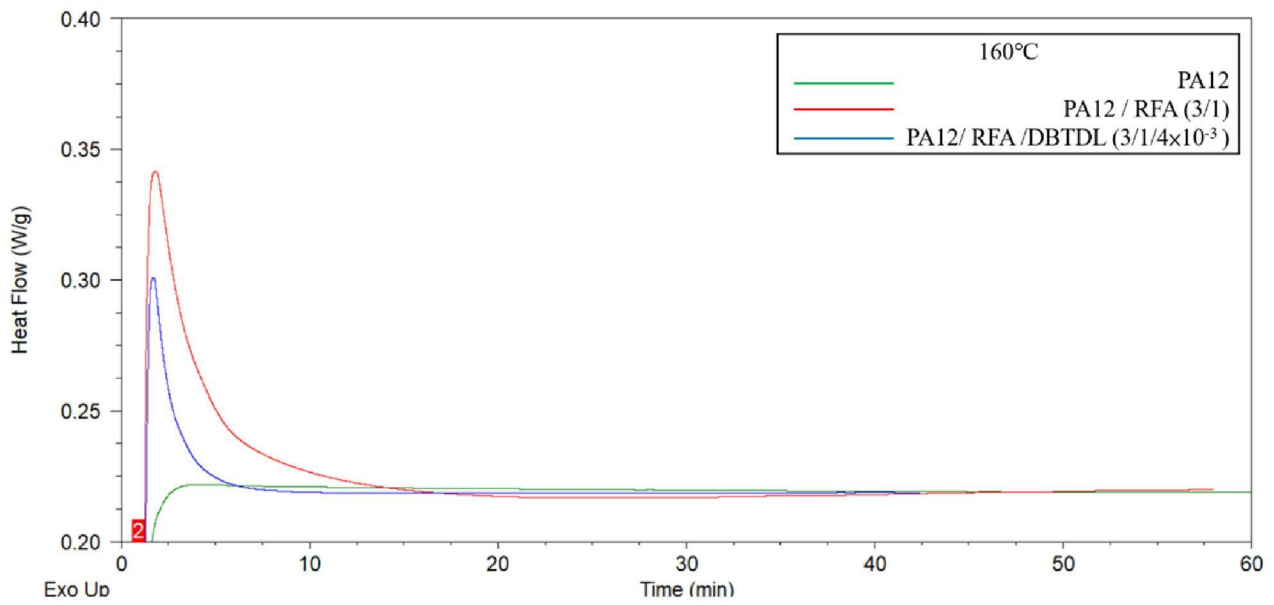
【圖5】



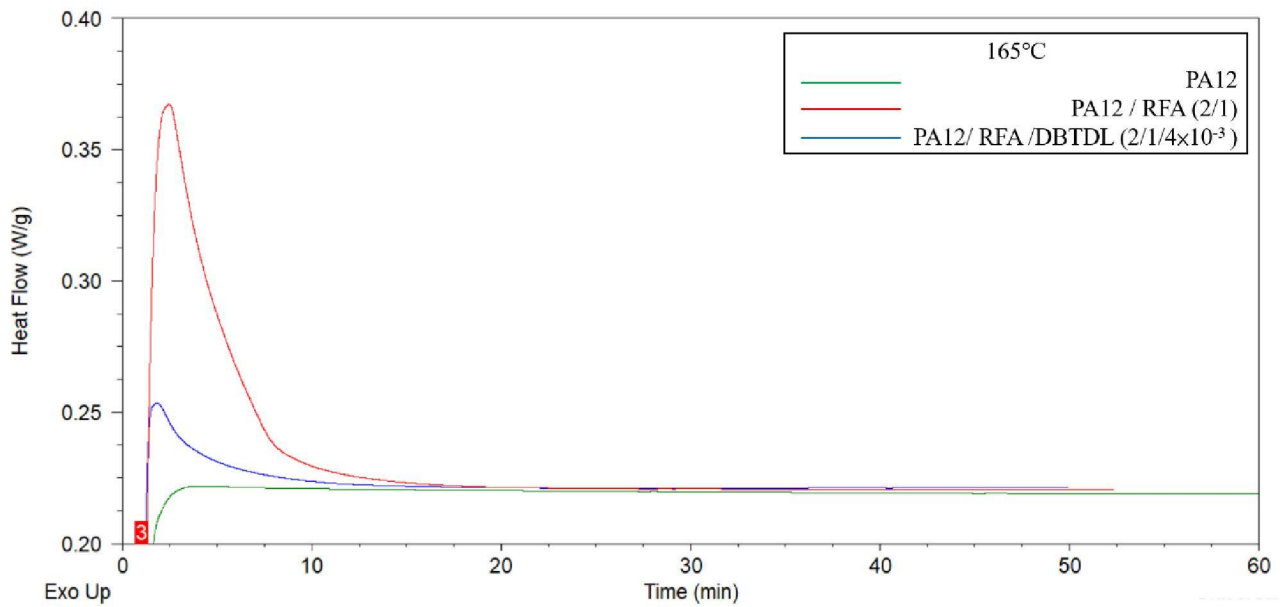
【圖6】



【圖7】

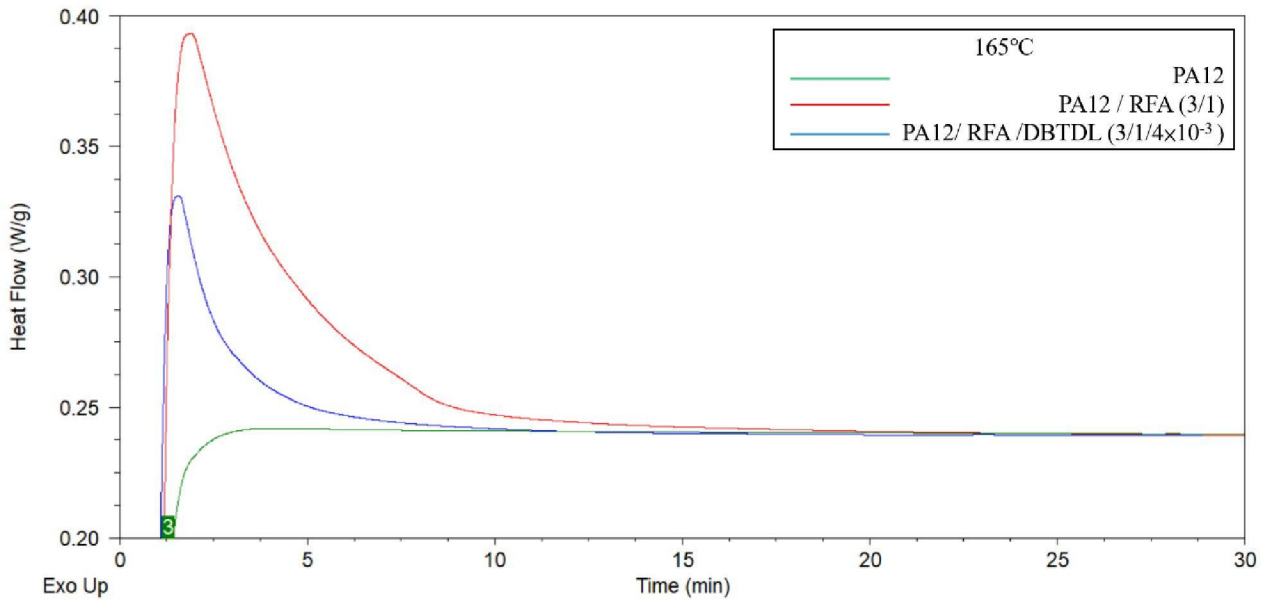


【圖8】

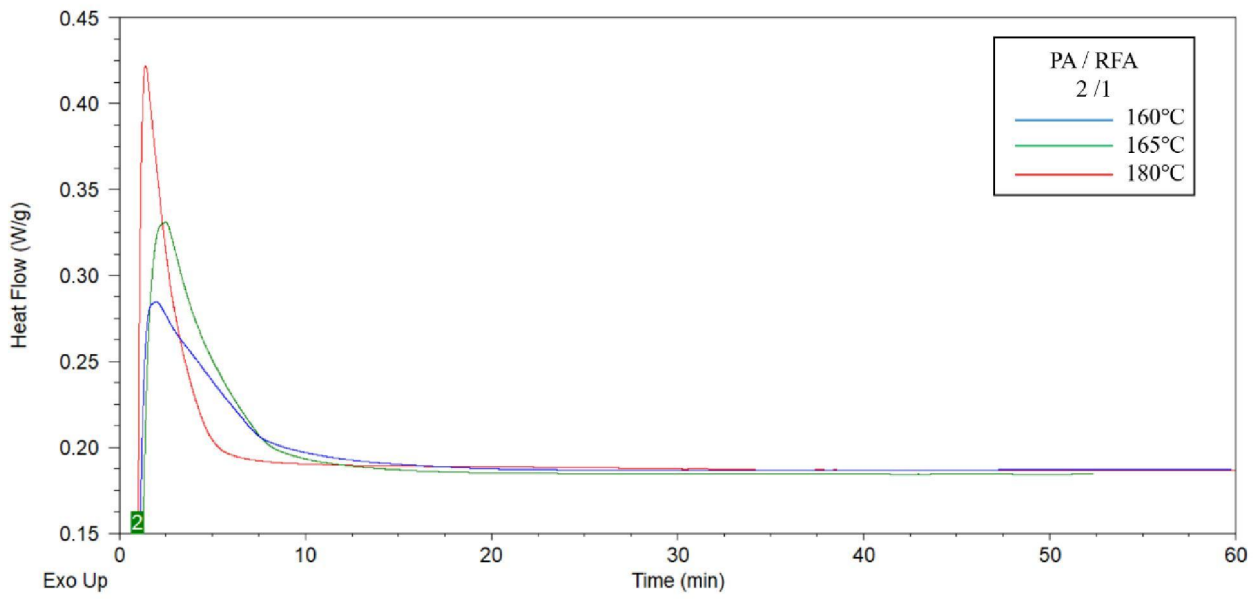


【圖9】

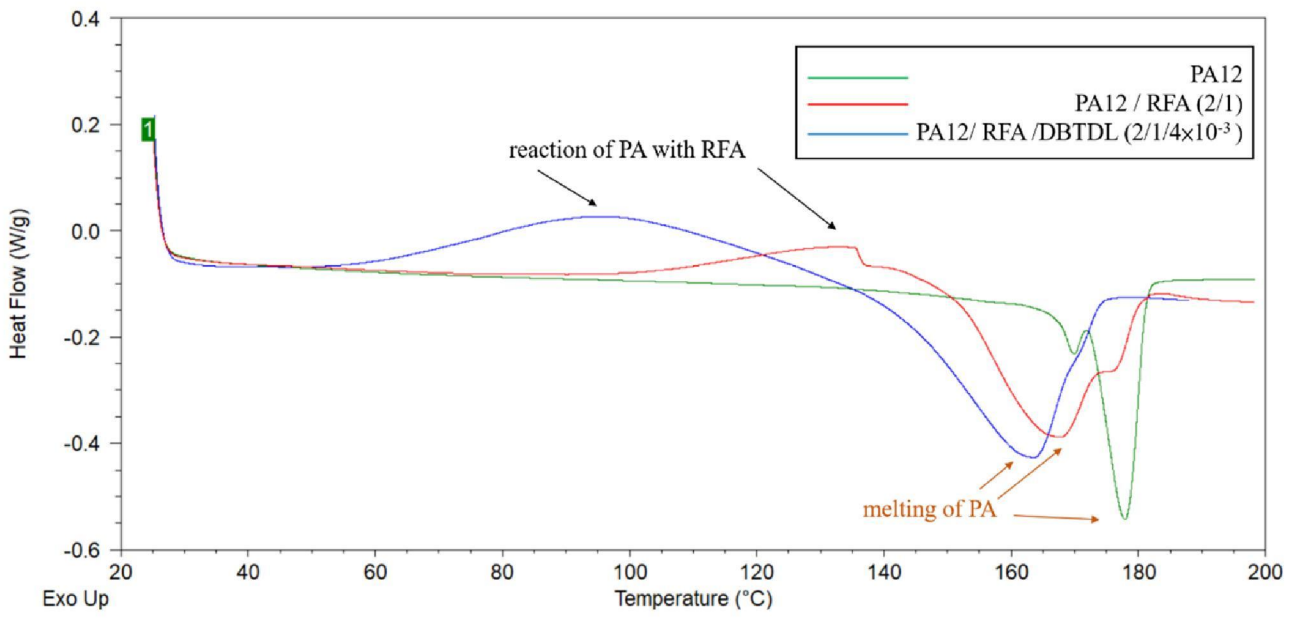




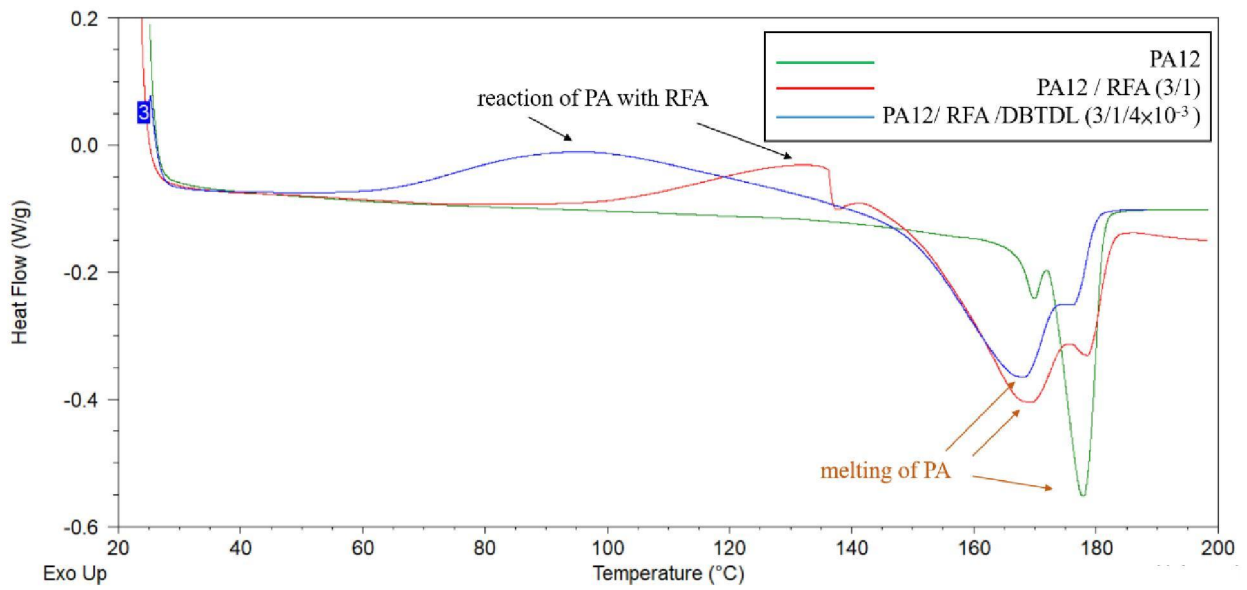
【圖 10】



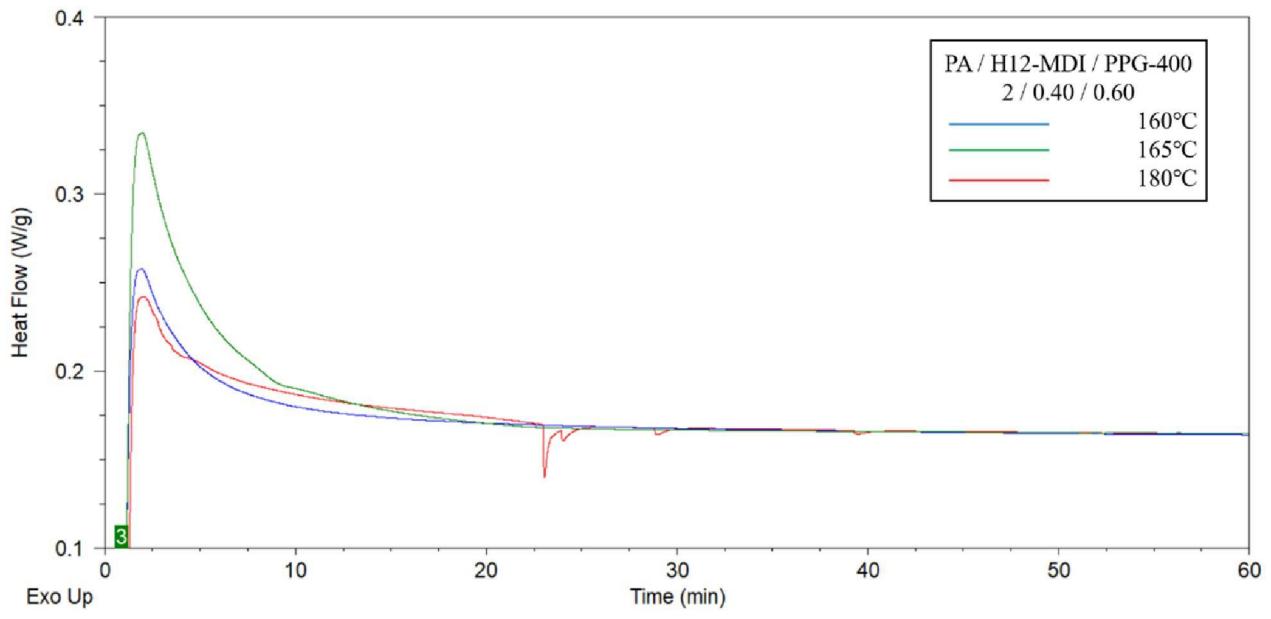
【圖 11】



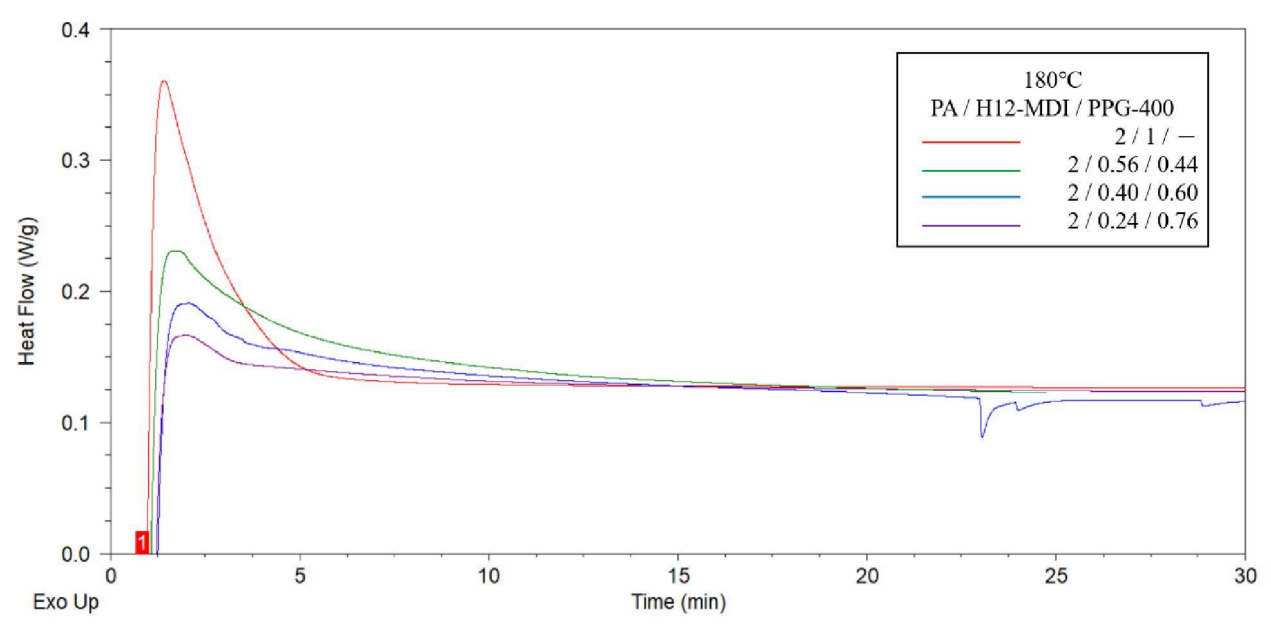
【圖 12】



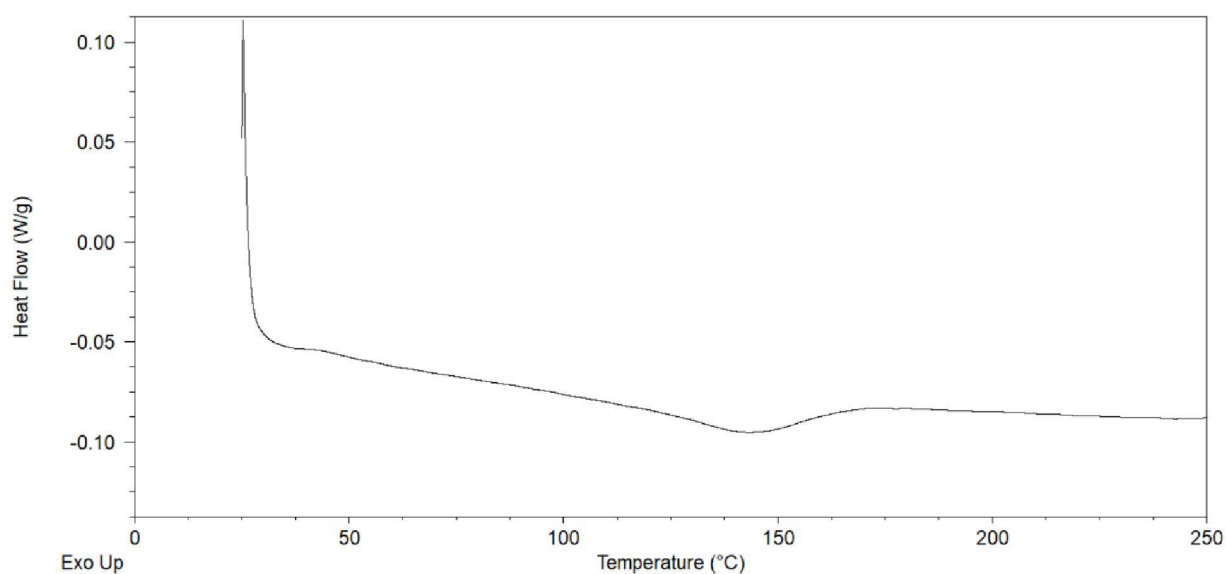
【圖 13】



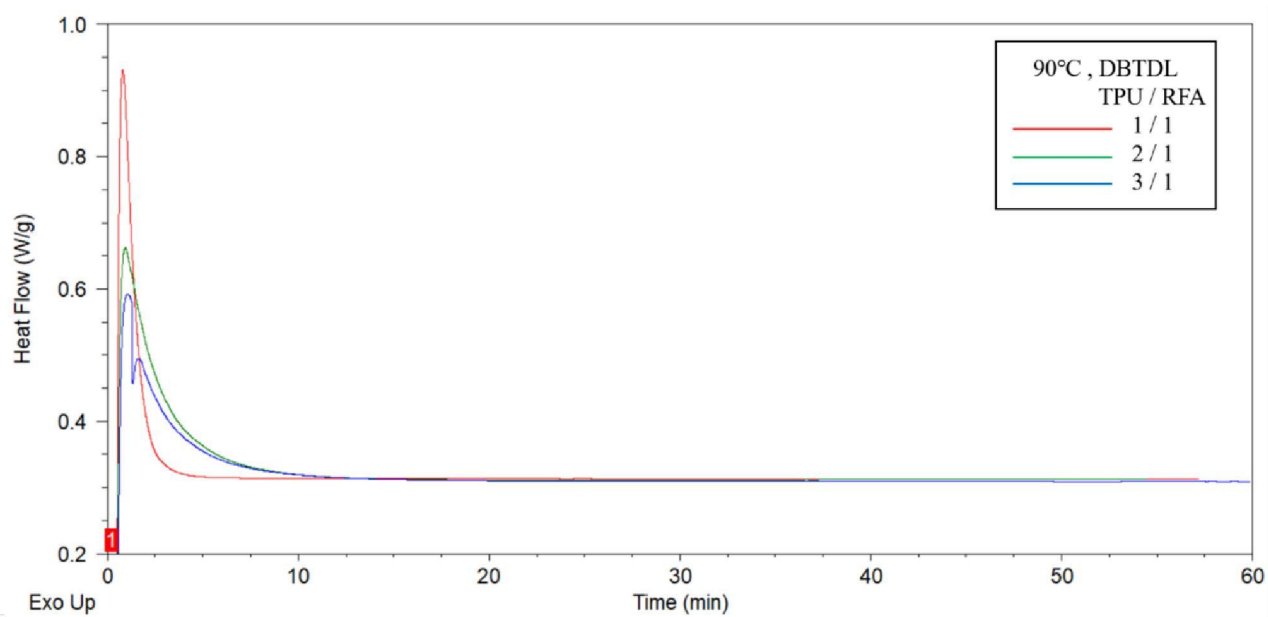
【圖 14】



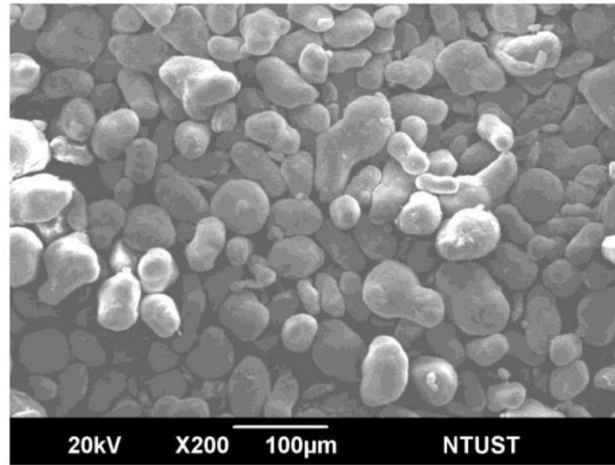
【圖 15】



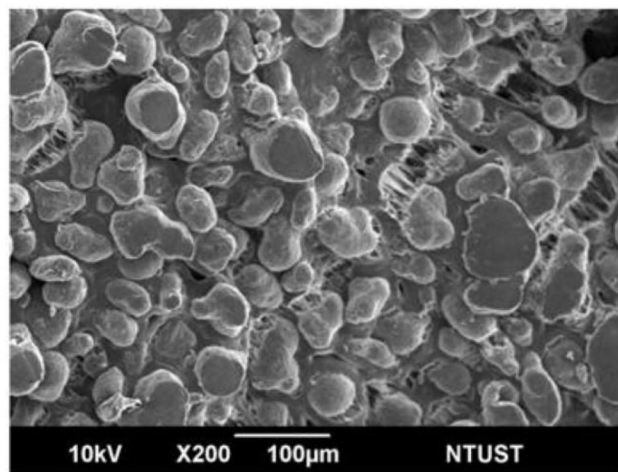
【圖16】



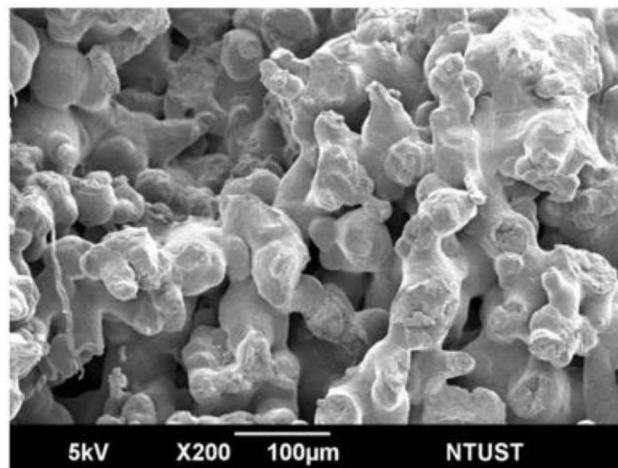
【圖17】



【圖18A】



【圖18B】



【圖18C】