

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108137928 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(21)申请号 201680056642.0

(74)专利代理机构 北京友联知识产权代理事务

(22)申请日 2016.09.28

所(普通合伙) 11343

(30)优先权数据

代理人 尚志峰 汪海屏

2015-191861 2015.09.29 JP

(51)Int.Cl.

C08L 101/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B29B 11/10(2006.01)

2018.03.28

B29C 67/24(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C08K 7/06(2006.01)

PCT/JP2016/078560 2016.09.28

C08L 23/16(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

B33Y 70/00(2015.01)

W02017/057424 JA 2017.04.06

(71)申请人 京洛株式会社

地址 日本国京都府京都市上京区鸟丸通中
立壳下龙前町598-1

(72)发明人 汤浅亮平 野村卓志

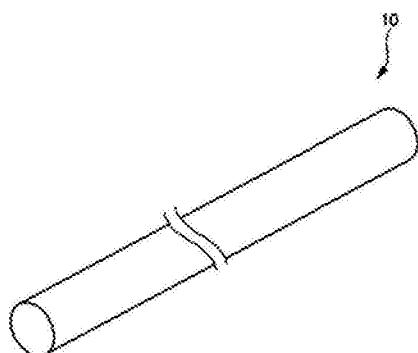
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

线性树脂成型体

(57)摘要

本发明提供一种线性树脂成型体，即使在混合了碳纤维等的无机填料的情况下，也能够提高成形品的层间的熔合性，并且进一步提高3D打印机的机械适应性(特别是刚性)。该线性树脂成型体在含有热塑性树脂、无机填料的同时，还含有 α -烯烃弹性体。热塑性树脂例如是聚丙烯。无机填料例如是碳纤维。 α -烯烃弹性体例如是乙烯- α -烯烃共聚物。本发明的线性树脂成型体被用于热熔层压式3D打印机。



1. 一种线性树脂成型体，其特征在于，
所述线性树脂成型体在含有热塑性树脂、无机填料的同时，还含有 α -烯烃弹性体。
2. 根据权利要求1所述的线性树脂成型体，其特征在于，
所述热塑性树脂是聚丙烯。
3. 根据权利要求1或2所述的线性树脂成型体，其特征在于，
所述无机填料是碳纤维。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的线性树脂成型体，其特征在于，
所述 α -烯烃弹性体是乙烯- α -烯烃共聚物。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的线性树脂成型体，其特征在于，
所述线性树脂成型体是用于热熔层压式3D打印机的线性树脂成型体。

线性树脂成型体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种线性树脂成型体,特别是涉及在所谓的3D打印机等的构建三维对象(物体)的造型装置中被用作原材料的线性树脂成型体。

背景技术

[0002] 作为三维物体的形成方法,所谓的3D打印机受到了关注,其能够容易地制造出以往难以实现的具有复杂形状的三维物体。如果使用3D打印机,则通过堆叠诸如树脂、金属等的任意的材料,就能够加工出通过普通方法而无法实现的形状。

[0003] 已知有几种类型的3D打印机,其中挤出树脂丝状物(线性树脂成型体)后进行层压沉积的方法(热熔层压式)在成本等方面较为有利,因此其各方面的开发正在推进中(例如,参照专利文献1和专利文献2等)。

[0004] 例如,在专利文献1的层积造型系统中,将作为造型材料的长丝(filament)供给到挤压头,通过安装于挤压头的液化机使长丝熔融,然后利用喷嘴将熔融后的长丝挤压到基座上。使挤压头和基座相对移动以形成3D模型,逐层堆积多个线状和层状的材料,从而制造出3D模型。

[0005] 专利文献2公开了一种构建3D对象的方法,该方法包括以下步骤:通过挤压将改性ABS材料送入层压沉积系统的挤压头中;在提高挤压头的响应时间的条件下,使送入到挤压头中的改性ABS材料熔融;使熔融的热塑性材料逐层沉积而形成3D对象。

[0006] 在这种方法中,熔融沉积树脂材料是其基本思想,作为原材料使用的是树脂丝状物(线性树脂成型体)。在专利文献3和专利文献4中公开了被用作原材料的树脂长丝及其供给方法等。

[0007] 专利文献3虽然公开了用于制造三维物体的组成物,在制造成形品的挤压机中,向挤压头供给具有可挠性的长丝。长丝在挤压头携带的液化机内熔化。液化机以比凝固点稍高的温度对长丝进行加热,从而使其成为熔融状态。通过液化机的喷嘴(Orifice)将熔融材料挤压到底座上。

[0008] 专利文献4公开了一种在三维沉积造型机中供应长丝的长丝盒和长丝盒接收器。在专利文献4中提供了一种以简单的方式使长丝与造型机卡合以及分离的方法,从而保护长丝不受到环境中的湿气的影响。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特表2009-500194号公报

[0012] 专利文献2:日本特表2010-521339号公报

[0013] 专利文献3:日本专利5039549号公报

[0014] 专利文献4:日本专利4107960号公报

发明内容

[0015] 发明所需解决的问题

[0016] 在如上所述的将树脂丝状物供给到挤压头,一边使其熔化一边供给它们来层压沉积三维对象的方式中,通过在长丝中混合一定量以上的碳纤维等的无机填料,从而进一步提高3D打印机的机械特性(特别是刚性),同时还能够抑制3D模型的收缩。

[0017] 但是,当将一定量以上的无机填料(碳纤维等)混合到长丝中时,又出现了新的问题,我们需要解决这些问题。在用作长丝的线性树脂成型体中,虽然碳纤维的混合量越多越能够提高线性树脂成型体的机械特性(特别是刚性),但另一方面,碳纤维的添加也会降低层间的剥离强度,因而产生诸如作为成形品的刚性降低之类的问题。因此,在3D打印机中,存在难以赋予成形品一定值以上的机械适应性(特别是刚性)的问题。

[0018] 本发明正是鉴于上述现有的实际情况而提出的,其目的在于提供一种线性树脂成型体,即使在混合了碳纤维等的无机填料的情况下,也能够提高成形品的层间的熔合性,并且进一步提高3D打印机的机械适应性(特别是刚性)。

[0019] 解决问题的手段

[0020] 为了实现上述目的,本发明的线性树脂成型体的特征在于:在含有热塑性树脂、无机填料的同时,还含有 α -烯烃弹性体。

[0021] 在主要由热塑性树脂构成的线性树脂成型体中,通过混合碳纤维等的无机填料,从而赋予3D打印机等的成形品较高的刚性。但是,由于碳纤维等的无机填料的混合会阻碍成形品的层间的熔合性,因而随着无机填料的混合量的增加,层间的剥离强度降低,其作为成形品的刚性降低。

[0022] 鉴于此,根据本发明,通过进一步混合 α -烯烃弹性体,从而抑制由混合无机填料引起的剥离强度降低的问题,从而确保成形品的刚性。通过混合 α -烯烃弹性体来提高熔合性,从而使得3D模型的造型性(层间的剥离强度)得到较大地改善。并且,通过较大地改善各层间的剥离强度,能够保持成形品的强度。

[0023] 发明的效果

[0024] 根据本发明的线性树脂成型体,即使在混合了碳纤维等的无机填料的情况下,也能够提高成形品的层间的熔合性,并且能够进一步提高3D打印机的机械适应性(特别是刚性)。同时,能够提供赋予了各种功能性的线性树脂成型体,从而能够使赋予更多功能性的造型成为可能。

附图说明

[0025] 图1是表示线性树脂成型体的一个例子的简要立体图。

[0026] 图2是图1所示的线性树脂成型体的剖视图。

[0027] 图3是表示线性树脂成型体的生产线的一个例子的图。

具体实施方式

[0028] 下面,参照附图对应用了本发明的线性树脂成型体的实施方式进行说明,但是,在说明本实施方式的线性树脂成型体之前,首先对使用线性树脂成型体的3D打印机进行说明。

[0029] 3D打印机的基本机制是使用计算机创建的3D数据作为设计图,通过层压横截面形

状而制造立体物，即3D(三维)对象。作为其方法，例如有向液状的树脂照射紫外线等使其逐渐固化的喷墨(Iink jet)式、向粉末状的树脂喷撒粘合剂的粉末固定式、一点点地堆积加热融化的树脂的热熔层压式等的方法。本实施方式的线性树脂成型体被用于热熔层压式，例如可以以卷绕在卷轴上的状态供给到3D打印机。

[0030] 图1和图2示出了所谓的单层线性树脂成型体10。单层线性树脂成型体10是通过将原料树脂加工成线状而获得的，其具有非常简单的结构。线性树脂成型体的形态并不局限于上述单层的结构，也可以是两层以上的多层结构。

[0031] 接下来，对本实施方式的线性树脂成型体的构成材料进行说明。虽然本实施方式的线性树脂成型体主要由热塑性树脂构成，但作为热塑性树脂可以使用任意的热塑性树脂。例如，可以使用聚丙烯树脂等的聚烯烃树脂；以及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂(ABS树脂)、聚碳酸酯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等的聚酯树脂等。在上述热塑性树脂中，由于聚丙烯树脂的重量较轻等的原因，优选使用聚丙烯树脂。

[0032] 考虑到成型性等的因素，线性树脂成型体中的热塑性树脂的混合量优选为40质量%～89质量%，更优选为60质量%～79质量%。

[0033] 如果在线性树脂成型体中单独使用上述的热塑性树脂，则往往产生机械强度(刚性)不足的问题。因此，在本实施方式的线性树脂成型体中，为了补充强度等而混合有无机填料。

[0034] 作为无机填料，可以使用纤维状或粉末状的材料，其材质也是任意的。作为具体的例子，可以使用碳纤维(carbon fiber)、玻璃纤维(glass fiber)、滑石、纳米粘土、碳酸钙、碳酸镁等，由于碳纤维的重量轻且添加后提高强度的效果好，因此优选碳纤维。

[0035] 虽然可以根据所需的机械特性等来设定无机填料的添加量，但优选的添加量是10质量%～40质量%，更优选的是20质量%～30质量%。如果无机填料的混合量小于10质量%，则存在通过混合无机填料而实现的效果(刚性的提高等)不充分的担忧。相反，如果无机填料的混合量超过40质量%而过多，则热塑性树脂的比例会变得相对过少，存在难以造型的担忧。

[0036] 如果在热塑性树脂中混合无机填料，则在将线性树脂成型体成型为成形品时，存在层间的熔合不够充分的趋势，作为成形品的机械适应性(刚性)降低。因此，在本实施方式的线性树脂成型体中，除了上述的热塑性树脂以及无机填料以外，还混合了 α -烯烃弹性体，提高层间的剥离强度，赋予成形品机械适应性。

[0037] α -烯烃弹性体例如是乙烯和 α -烯烃的共聚物，作为 α -烯烃，可以列举丙烯、丁烯等。在这种情况下，乙烯的含有量优选为50摩尔%以上。作为 α -烯烃弹性体的代表例，可以列举乙烯-丁烯共聚物、乙烯-丙烯共聚物等。代表性的 α -烯烃弹性体的物理性质如下：

[0038] (1) 乙烯-丁烯共聚物

[0039] • 三井化学株式会社制，商品名称Tafmer DF605

[0040] • 乙烯衍生的构成单位的比率：50摩尔%以上

[0041] • 密度： 861kg/cm^3

[0042] • MFR(230°C) : 0.9g/10min

[0043] (2) 乙烯-丙烯共聚物

[0044] • 住友化学株式会社制，商品名称Esprene SP0 V0141

[0045] • 乙烯/丙烯=67/27(重量比)

[0046] • 密度:860kg/cm³

[0047] • MFR(190℃、2.16kg负荷):0.7g/10min

[0048] α-烯烃弹性体的混合量优选为1质量%~20质量%,更优选为1质量%~10质量%。当α-烯烃弹性体的混合量小于1质量%时,存在无法充分地提高层间的剥离强度的问题。当α-烯烃弹性体的混合量大于20质量%时,存在线性树脂成型体的物理性质降低,难以维持成形品的机械强度(刚性)的担忧。

[0049] 特别是在使用聚丙烯作为热塑性树脂、使用碳纤维作为无机填料时,α-烯烃弹性体的共混非常有效。这是因为:虽然聚丙烯的重量较轻,但在添加了作为无机填料的碳纤维时,层间的剥离强度显著降低。

[0050] 需要说明的是,虽然由本实施方式的线性树脂成型体造型的成形品的层间的剥离强度得以提高的理由并不是十分清楚,但推测是由于线性树脂成型体中含有α-烯烃弹性体,因而其熔点降低、或者树脂软化。在线性树脂成型体的熔点降低的情况下,由于在层叠树脂时,待层叠的一侧的树脂还没有完全固化,因此能够期待成形品的各层间的剥离强度的提高。

[0051] 除了上述的各种材料以外,还可以根据着色剂等、规格等而在线性树脂成型体中添加各种添加物。线性树脂成型体的外径尺寸也可以根据所需的规格而进行适当的设定,例如设定为直径约1.75mm的长丝。

[0052] 接下来,对应用了本发明的线性树脂成型体的制造方法(生产线)进行说明。如图3所示,线性树脂成型体10的生产线30包括:挤压机31、模具32、定型装置(Sizing device)33、水槽37、固定辊41、外径尺寸测量装置42以及卷绕装置43。

[0053] 由于使用挤压机31对原料树脂组成物进行熔融混炼,并将熔融混炼后的原料树脂组成物连续地供给至模具32,因此挤压机31例如具备内置有螺杆的汽缸、原料投入用的料斗、注射喷嘴等。利用螺杆在汽缸中熔融混炼从原料投入用的料斗投入的原料树脂组成物,并将其从注射喷嘴注射到模具32上。

[0054] 模具32向水平方向挤压来自挤压机31的熔融树脂,从这里挤压出的熔融树脂冷却而成为线性树脂成型体10。原料树脂组成物是混合了上述热塑性树脂、无机填料、α-烯烃弹性体的组成物。

[0055] 水槽37被形成为沿着从挤压机31挤出的线性树脂成型体10的输送方向的较长的箱状。线性树脂成型体10从水槽37的一端的壁部被导入至水槽37内,并从水槽37的另一端的壁部导出。在水槽37中对线性树脂成型体10进行浸渍,并且贮存有用于冷却线性树脂成型体10的水37a。

[0056] 定型装置33被配置于水槽37的一端的壁部的内侧,并且具有以下功能:使从挤压机31进入到水槽37内的线性树脂成型体10的截面成为完整的圆形,同时使线性树脂成型体10的外径尺寸均匀为规定的尺寸。

[0057] 固定辊41用于稳定在水槽37中经过了定型装置33的线性树脂成型体10的姿势,并向卷绕装置43的一侧输送线性树脂成型体10。

[0058] 外径尺寸测量装置42用于测量被水槽37冷却的线性树脂成型体10的外径尺寸。卷绕装置43包括:夹着经过了外径尺寸测量装置42的线性树脂成型体10并将其输送至下游侧

的上下一对卷绕辊43a；配置于卷绕辊43a的下游侧的绕线机43b，并且绕线机43b具有用于卷绕线性树脂成型体10的卷绕轴43c。

[0059] 线性树脂成型体10的制造方法包括：挤出工序、定型工序、冷却工序、尺寸测量工序以及卷绕工序。在挤出工序中，在挤压机31中熔融从料斗31a投入的树脂颗粒，并从模具32中挤出熔融后的树脂。被挤出的线性树脂成型体10的外径为D1。

[0060] 在定型工序中，线性树脂成型体10沿着输送路径行进，从而形成为与输送路径的内径一致的均匀的外径D2。在冷却工序中，线性树脂成型体10通过水槽37而被冷却，由此，线性树脂成型体10的外径变小。

[0061] 在尺寸测量工序中，对线性树脂成型体10的外径进行测量，判断测量的值是否是合适的大小。当线性树脂成型体10的外径不在标准范围内时，重新查看各制造条件以使外径在标准范围内。在卷绕工序中，当线性树脂成型体10的外径在标准范围内时，通过卷绕装置43的卷绕辊43a向绕线机43b输送线性树脂成型体10，并使线性树脂成型体10的连续体卷绕在卷绕轴43c上。当预定长度的线性树脂成型体10被卷绕于卷绕轴43c上时，将线性树脂成型体10卷绕在新的卷绕轴43c上。

[0062] 由于制成的线性树脂成型体10主要由热塑性树脂构成，并且含有无机填料以及 α -烯烃弹性体，因此能够在通过混合无机填料提高机械强度(刚性)的同时、通过混合 α -烯烃弹性体提高各层间的剥离强度，从而进一步提高3D打印机的机械适应性(特别是刚性)。

[0063] 以上，对应用了本发明的实施方式进行了说明，当然本发明并不仅限于上述实施方式，在不脱离本发明的宗旨的范围内，可以进行各种改变。

[0064] 实施例

[0065] (线性树脂成型体的制作)

[0066] 实施例1

[0067] 在聚丙烯(PP)中混合27质量%的碳纤维(CF)、10质量%的 α -烯烃弹性体A(三井化学株式会社制，商品名称Tafmer DF605)来制备原料组成物，在利用挤压机对这些原料组成物进行熔融混炼后，将其供给至模芯(Die core)，并从设置于模芯的金属口中拉出。在通过金属口对线径、线形进行某种程度的调整并使线性树脂成型体成型后，在冷却固化的水槽的入口部设置定型部，并在该定型部中对线性树脂成型体的最终的截面形状(线径以及线形)进行调整。在定型部中对线性树脂成型体的形状进行了定型后，利用水槽使其冷却固化，并通过卷取机对其进行卷绕。并且，从卷取机送出的线性树脂成型体被卷绕在筒管(bobbin)上。

[0068] 实施例2

[0069] 除了在聚丙烯中混合21质量%的碳纤维、10质量%的 α -烯烃弹性体A(三井化学株式会社制，商品名称Tafmer DF605)来制备原料组成物以外，均按照与实施例1相同的方式制作线性树脂成型体。

[0070] 实施例3

[0071] 除了在聚丙烯中混合21质量%的碳纤维、1质量%的 α -烯烃弹性体A(三井化学株式会社制，商品名称Tafmer DF605)来制备原料组成物以外，均按照与实施例1相同的方式制作线性树脂成型体。

[0072] 实施例4

[0073] 除了在聚丙烯中混合21质量%的碳纤维、10质量%的 α -烯烃弹性体B(三井化学社制,商品名称Tafmer DF810)来制备原料组成物以外,均按照与实施例1相同的方式制作线性树脂成型体。

[0074] 实施例5

[0075] 除了在聚丙烯中混合21质量%的碳纤维,10质量%的 α -烯烃弹性体C(三井化学社制,商品名称Tafmer DF640)来制备原料组成物以外,均按照与实施例1相同的方式制作线性树脂成型体。

[0076] 实施例6

[0077] 除了在聚丙烯中混合21质量%的玻璃纤维、10质量%的 α -烯烃弹性体A(三井化学社制,商品名称Tafmer DF605)来制备原料组成物以外,均按照与实施例1相同的方式制作线性树脂成型体。

[0078] 比较例1

[0079] 除了在聚丙烯中仅混合30质量%的碳纤维来制备原料组成物以外,均按照与实施例1相同的方式制作线性树脂成型体。

[0080] 比较例2

[0081] 除了在聚丙烯中仅混合21质量%的碳纤维来制备原料组成物以外,均按照与实施例1相同的方式制作线性树脂成型体。

[0082] 比较例3

[0083] 除了在聚丙烯中仅混合21质量%的玻璃纤维来制备原料组成物以外,均按照与实施例1相同的方式制作线性树脂成型体。

[0084] (效果的确认)

[0085] 使用制作出的线性树脂成型体,通过3D打印机(Bonsai Lab公司制,商品名称BS-01)制造长度50mm×宽度20mm×厚度4mm的成形品。作为对成形品进行成型时的条件,在230℃的温度中进行成型。然后,通过弯曲试验评价得到的成形品的刚性。在弯曲试验中使用了万能试验机(岛津制作所制,商品名称AGS-10kNJ),并且通过三点弯曲进行该弯曲试验。另外,制造了长度50mm×宽度20mm×厚度0.6mm的成形品,对成形品的层间的剥离强度进行了测量。剥离强度是通过台钳夹住一端并使其固定后,利用推拉力计(Imada公司制,商品名称DS2-500N)夹紧并固定住另一端,然后沿水平方向拉动试验片,从而测量层间剥离时的强度。在表1中示出了结果。表2示出了在各实施例中使用的 α -烯烃弹性体A~C的物理性质值。

[0086] 表1

线性纳米成形塑料的组成 (质量%)		评估结果					
		聚丙烯	碳纤维	α -烯烃弹性体A	α -烯烃弹性体B	α -烯烃弹性体C	弯曲弹性模量 (MPa)
实施例1	63	27	—	10	—	—	9103
实施例2	63	21	—	10	—	—	8722
实施例3	78	21	—	1	—	—	7124
实施例4	63	21	—	—	10	—	8931
实施例5	63	21	—	—	—	10	7568
实施例6	63	—	—	—	—	—	2763
比较例1	78	—	—	—	—	—	8183
比较例2	78	21	—	—	—	—	8128
比较例3	73	—	—	—	—	—	1934
							32

[0087]

[0088] 表2

[0089]

		α -烯烃弹性体A	α -烯烃弹性体B	α -烯烃弹性体C
MFR	190°C 2.16kg	0.5	1.2	3.6
密度	g/cm³	0.861	0.864	0.885
拉伸强度	MPa	>5	>37	>3
表面硬度	ShoreA	58	87	56
熔点	°C	<50	66	<50

[0090] 从表1中可以明显看出,在应用了本发明的实施例1~5中,通过添加 α -烯烃弹性体,3D模型的层间的熔合变得良好,并且显示出了较高的刚性。与此相对,在比较例1中,由

于碳纤维的混合量为30质量%以及更多,因而层间的熔合不够充分,3D模型的弯曲弹性模量、最大弯曲应力、成形品剥离强度变成了低于实施例1的值。同样地,在将碳纤维的混合量设为21质量%的比较例2中,层间的熔合也不够充分,最大弯曲应力、成形品剥离强度与碳纤维的混合量相同的实施例2~5相比,也变为更低的值。

[0091] 虽然使用了玻璃纤维的实施例6中的弯曲弹性模量、最大弯曲应力比使用了碳纤维的实施例、比较例中的值稍低,但当其与没有添加 α -烯烃弹性体的比较例3相比时,可以看出上述的值得到了改善。并且,成形品剥离强度的值也是最优异的。

[0092] 根据以上的测量结果可以明显看出,通过使热熔层压式的3D打印机中使用的线性树脂成型体构成为:在作为热塑性树脂的聚丙烯中混合作为无机填料的碳纤维,并且进一步混合 α -烯烃弹性体,从而能够制造出刚性高、3D模型的层间的熔合更为优异的成形品,例如还可以将其用作三维对象的原材料,从而使功能性更高的造型成为可能。

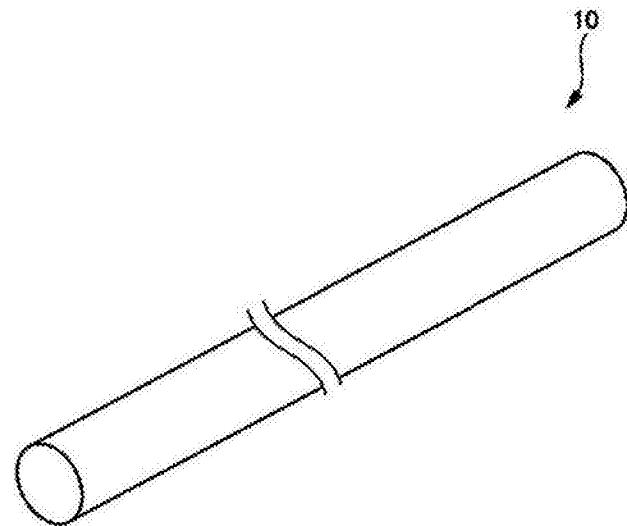


图1

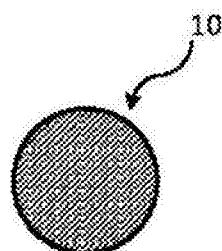


图2

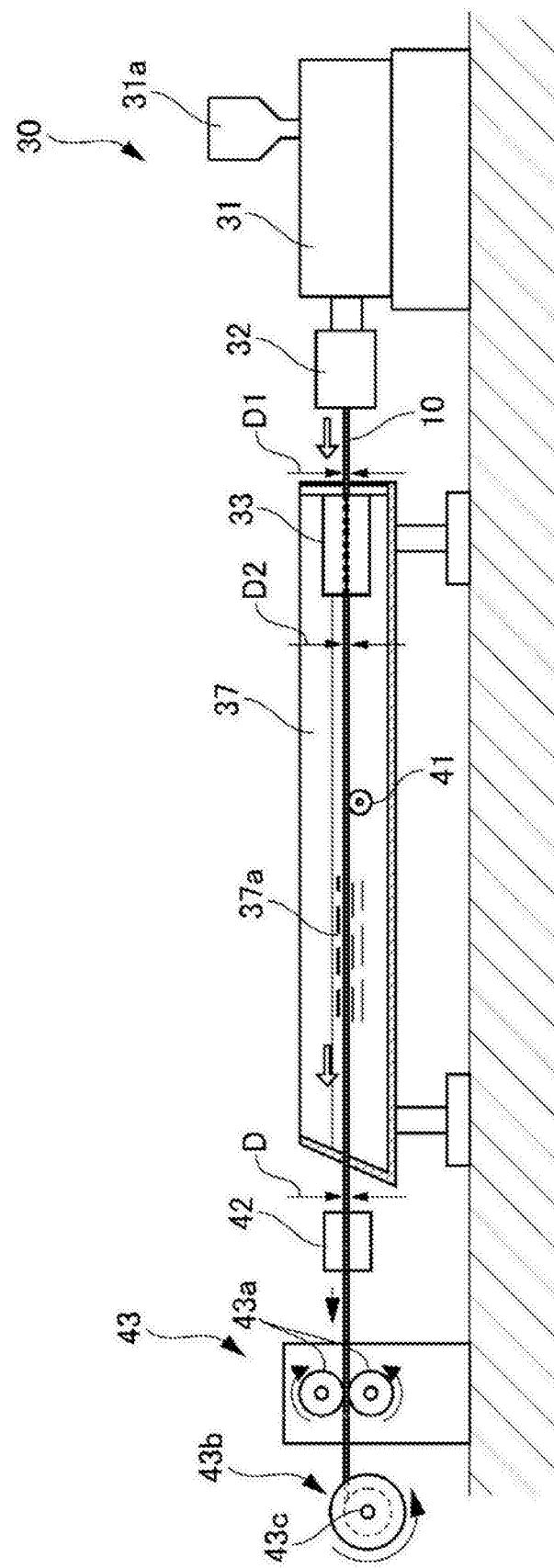


图3