

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610012721.X

[51] Int. Cl.

C08L 3/02 (2006.01)

C08K 3/38 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

B29C 67/00 (2006.01)

B29C 41/38 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年7月23日

[11] 授权公告号 CN 100404600C

[22] 申请日 2006.5.15

[21] 申请号 200610012721.X

[73] 专利权人 中北大学

地址 030051 山西省太原市上兰村学院路
1号

[72] 发明人 白培康 王建宏 徐宏 刘斌
程军

[56] 参考文献

US 2004/0056378A1 2004.3.25

US 6416850A 2002.7.9

US 60472221A 2000.4.4

US5902441A 1999.5.11

审查员 鄢来艳

[74] 专利代理机构 山西五维专利事务所有限公司
代理人 李毅

权利要求书2页 说明书6页

[54] 发明名称

三维喷涂粘接用淀粉基材料体系及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及三维喷涂粘接快速成型技术用淀粉基材料体系,包括复合基料和与之配套的粘接剂,其中复合基料是将淀粉、粘结剂、速凝剂 CMC、分散剂白炭黑、增强剂、硼砂混合均匀制成;粘接剂是将氧化剂、NaOH、水基聚氨酯胶粘剂、酚类树脂、非离子表面活性剂、醇类助溶剂溶解在去离子水中混合制成。本发明针对三维喷涂粘接快速成型技术的特点,选用成本相对低廉的原料,经过简单的工艺制备过程,得到了完全可满足使用要求的成型复合基料和与之配套的粘接剂。

1、一种供三维喷涂粘接快速成型技术使用的材料，由复合基料和与之配套的粘接剂组成，其中，

所述的复合基料是由下述重量份数的：

淀粉	75~85
粘结剂	10~15
速凝剂 CMC	1~2
分散剂白炭黑	0.5~3
增强剂	1~3
硼砂	1~5

混合制成；

所述的粘接剂是由下述重量份数的：

氧化剂次氯酸钠或高锰酸钾	0.5~3
NaOH	0.5~3
水基聚氨酯胶粘剂	0.5~3
酚类树脂	0.5~2
非离子表面活性剂	0.5~3
醇类助溶剂	1~3
去离子水	90~95

混合制成。

2、根据权利要求 1 所述的材料，其特征是所述的淀粉为玉米淀粉或薯类淀粉。

3、根据权利要求 1 所述的材料，其特征是所述的粘结剂为聚乙烯醇或丙烯酸树脂乳液。

4、根据权利要求 1 所述的材料，其特征是所述的增强剂为玻璃纤维、锂硅粉或无水硫酸钙晶须。

5、根据权利要求 1 所述的材料，其特征是所述的非离子表面活性剂为失水山梨醇单月桂酸酯类或烷基聚氧乙烯酯类表面活性剂。

6、根据权利要求 1 所述的材料，其特征是所述的醇类助溶剂为乙醇、

甘油、丙二醇、聚乙二醇中的一种或几种。

7、权利要求 1 所述材料的制备方法，其中，

所述的复合基料制备方法是：

a)、将淀粉冷却到 $-60^{\circ}\text{C}\sim-150^{\circ}\text{C}$ ，粉碎、筛分制得淀粉细粉；

b)、将粘结剂、速凝剂 CMC、分散剂白碳黑、增强剂和硼砂依次添加到 a) 的细粉中，用高速混合机混合均匀；

c)、混合好的 b) 粉料经震动筛筛分后得到所需细度的复合基料；

所述的粘接剂制备方法是：

a)、用去离子水溶解氧化剂次氯酸钠或高锰酸钾；

b)、加入 NaOH 使完全溶解；

c)、依次加入水基聚氨酯胶粘剂、酚类树脂、非离子表面活性剂；

d)、加入醇类助溶剂，混合搅拌均匀，得到所需粘接剂。

8、根据权利要求 7 所述的材料的制备方法，其特征是淀粉经粉碎后，筛分选用其 $40\sim 60\mu\text{m}$ 的细粉。

三维喷涂粘接用淀粉基材料体系及其制备方法

所属技术领域

本发明涉及快速成型技术，具体地说，本发明涉及一种供三维喷涂粘接快速成型技术使用的材料体系，包括基料以及与该基料配套的粘接剂，特别是基于淀粉的基料及与其配套的粘接剂材料体系。

背景技术

由美国麻省理工学院 Sachs 等(US patent 5204055)首先提出的三维打印(Three Dimensional Printing, 3DP)快速成型技术是目前快速成型行业中最有生命力的技术，它具有传统制造业从未有过的高度加工灵活性，无须传统粉末加工成型的各种工具，不受任何几何形状的限制。由于喷涂位置、喷涂次数、喷涂速度可以随意控制，不同的材料可以通过不同的喷头喷涂，喷涂物质可以是溶液、悬浮液、乳液及熔融物质等，因此，3DP 成形技术可以很容易地控制局部材料组成、微观结构及表面特性。由于 3DP 成形技术将众多传统加工过程统一为在一台机器上进行不断重复粘结的一个过程，易于设计研究，向工业生产转化过程中不存在规模化放大的工艺稳定性问题。3DP 成形技术最突出的优点是无需机械加工或任何模具，就能直接从计算机图形数据中生成任何形状的零件，从而极大地缩短产品的研制周期，提高生产率和降低生产成本，真正体现快速成型技术的优势。

三维打印作为一种不依赖激光的成型技术，类似于喷墨打印机。具体打印工艺过程是首先根据产品要求，通过计算机辅助设计建立 CAD 模型，用此 CAD 文件来表征物体的图像，经过数字处理模拟，将 CAD 文件转化为立体光刻格式(STL)，由计算机控制三维打印设备，依据“逐层打印，层层叠加”的概念逐层制造实体，完成整个打印过程，随后再进行后处理，从而制备出具有特殊外型或复杂内部结构的物体。

传统的零件设计都是二维三视图，现在的设计软件如 UG、Pro/ENGINEER 等虽然能够设计立体视图，但是没有实现真正的模型设计，只是概念设计。3DP 成形技术将会使实体模型设计成为可能。只需将通用软件设计的零件转换成 STL 格式，再利用三维立体打印机，不用多长时间，真

实的三维立体模型就会出现在设计者的面前。这样就可以大大节省开支，减少不必要的浪费，而且还可以加快产品的开发，迅速占领市场。

三维打印快速成型技术主要有以下三种主要方式：喷射微粒、喷墨打印成型、三维喷涂粘接。

其中，三维喷涂粘接的加工原理是依据计算机内的三维数据模型，将原型或零件进行分层切片，得到各层截面的轮廓数据。计算机据此数据信息控制三维打印机上的打印喷头，按照原型或零件的分层截面轮廓，在每一层预先铺好的材料粉末层上有选择地喷涂一层液体粘接剂，喷过粘接剂的路径材料被粘接在一起，形成一个具有微小厚度的片状实体轮廓，而其他地方仍然是松散粉末。一层粉末成形完成后，进行下一层粉末的粘接，如此循环，层层粘接后逐层堆积成一体，得到一个三维空间实体，去除粉末并进行后烧结就可以制造出所设计的新产品样件、模型或模具。

三维喷涂粘接快速成型技术的材料体系包括合适的粉末基料和与之相配套的粘接剂溶液。其中对于粉末基料要求至少具有以下性能：

- 1、颗粒小、均匀，无明显团聚；
- 2、颗粒流动性好，能铺成薄层；
- 3、在溶液喷射冲击时，基料不会产生凹陷、溅散与孔洞；
- 4、与粘接剂溶液作用后能很快固化。

对于粘接剂溶液也要求至少具备以下性能：

- 1、性能稳定，能长期储存；
- 2、对打印机喷头无腐蚀作用；
- 3、具有足够低的粘度和足够高的表面张力，以便可以按照预期的流量从打印机喷头中挤出；
- 4、不易干涸，能延长打印机喷头的抗堵塞时间。

此外，还应保证所使用的基料和粘接剂均无毒、无污染。

发明内容

本发明的目的是提供一种适合于三维喷涂粘接快速成型技术的材料体系，以及该材料体系的制备方法。

本发明的材料体系包括一种复合基料和与之配套的粘接剂，其中，所述的复合基料是由下述重量份数的：

淀粉	75~85
粘结剂	10~15
速凝剂 CMC	1~2
分散剂白碳黑	0.5~3
增强剂	1~3
硼砂	1~5

混合制成；

所述的粘接剂是由下述重量份数的：

氧化剂次氯酸钠或高锰酸钾	0.5~3
NaOH	0.5~3
水基聚氨酯胶粘剂	0.5~3
酚类树脂	0.5~2
非离子表面活性剂	0.5~3
醇类助溶剂	1~3
去离子水	90~95

混合制成。

其中，淀粉基复合基料组成中的骨架成分是淀粉，所述的淀粉最好是玉米淀粉或薯类淀粉。

其它组份中，使用的粘结剂为聚乙烯醇或丙烯酸树脂乳液。聚乙烯醇是一种水溶性的多羟基高分子聚合物，其水溶液有一定的粘性，对纤维材料具有很好的亲和性和比较好的湿润性及粘结性。丙烯酸树脂乳液是丙烯酸酯类单体以水为分散介质，在乳化剂和机械搅拌作用下，经乳液聚合而成的高分子化合物水乳液，它无毒、无污染、原料易得、粘着力强。

在淀粉基复合基料中还添加有速凝剂羧甲基纤维素钠（CMC）和分散剂白碳黑，并添加玻璃纤维、锂硅粉或无水硫酸钙晶须作为增强剂。

最后，本发明还在淀粉基复合基料中添加有硼砂作为无机填料。硼砂的分子式为 $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4)$ ，易溶于水，通常具有交联增强粘接的作用，有利于提高初粘力和增加快速干燥的速度。淀粉基复合基料中加入硼砂，可以使短链的氧化淀粉以其羟基或羟基与硼原子形成络合物，通过这些不规则的交联，形成网状结构，具有交联增粘作用，有利于提高初粘力和加快干燥

速度，另外还起到防腐、防渗及终止反应作用。但硼砂的用量并不是越多越好，过多的用量会使基料的流动性变差。

相应地，与上述淀粉基复合基料配套的粘接剂由氧化剂、糊化剂、胶粘剂、增流剂、润湿剂和助溶剂混合组成。

常用的氧化剂为次氯酸钠和高锰酸钾。为了使淀粉基复合基料具有较好的成型性能，氧化适当，淀粉溶解性能提高，成膜能力好，粘接力强，应该向粘接剂中加入次氯酸钠或高锰酸钾氧化剂。

在粘接剂中还添加有 NaOH 作为糊化剂。糊化剂的作用是使其分子与淀粉中的醇基化合，破坏部分氢键，使淀粉大分子间的作用力减弱，分子变得较为舒缓，有利于氧化反应的发生；其次，糊化剂溶于淀粉后会放出大量的热，使得淀粉分子膨胀、糊化，从而使淀粉具有很强的粘结力；另外，糊化剂还使粘接剂具有较好的流动性。

在粘接剂中添加水基聚氨酯胶粘剂作为胶粘剂，添加酚类树脂作为增流剂，增流剂的作用是降低粘接剂的表面张力，不致使其堵塞喷头。

还添加有非离子表面活性剂作为润湿剂，所述的非离子表面活性剂为失水山梨醇单月桂酸酯类或烷基聚氧乙烯酯类表面活性剂。

此外，还添加有醇类助溶剂，助溶剂的作用是使淀粉基料在粘接剂中的溶解度达到最大，从而使最终成型件的结构均匀，连接强度高。所述的醇类助溶剂为乙醇、甘油、丙二醇、聚乙二醇中的一种或几种。

上述淀粉基复合基料的制备方法是以淀粉为主料，辅以其它助剂进行改性处理，最后筛分得到复合基料，具体的制备方法是：

- a)、将淀粉冷却到 $-60^{\circ}\text{C}\sim-150^{\circ}\text{C}$ ，粉碎、筛分制得淀粉细粉；
- b)、将粘结剂、速凝剂 CMC、分散剂白碳黑、增强剂和硼砂依次添加到 a) 的细粉中，用高速混合机混合均匀；
- c)、混合好的 b) 粉料经震动筛筛分后得到所需细度的复合基料。

其中，淀粉经粉碎后，筛分选用其 $40\sim 60\mu\text{m}$ 的细粉。

与上述复合基料配套的粘接剂的制备方法是：

- a)、用去离子水溶解氧化剂次氯酸钠或高锰酸钾；
- b)、加入 NaOH 使完全溶解；
- c)、依次加入水基聚氨酯胶粘剂、酚类树脂、非离子表面活性剂；

d)、加入醇类助溶剂，混合搅拌均匀，得到所需粘接剂。

本发明提供的三维喷涂粘接用淀粉基材料体系由淀粉基复合基料和与之配套的粘接剂组成，其中，淀粉基复合基料具有以下特点：

- 1、粉末外观白色，平均粒径 $50\mu\text{m}$ ；
- 2、粉末颗粒级配好，铺粉密度高，无明显团聚；
- 3、颗粒流动性好，能铺成薄层；
- 4、在溶液喷射冲击时，基料不会产生凹陷、溅散与孔洞；
- 5、与粘接剂溶液作用后能很快固化，凝结时间 $\leq 4\text{min}$ ；
- 6、制成的成型件精度高、尺寸变形小，成型件尺寸误差 $\leq 0.02\text{mm}$ ；
- 7、成型件后处理简单方便，可使成型件美观大方。

相应地，与上述复合基料配套的粘接剂具有良好的流动性能，可以在 $60\mu\text{m}$ 以下孔径喷嘴中受控高密度喷出，不堵塞喷头；同时由具有一定的表面张力，流量可控；而且无毒无污染，对喷头无腐蚀作用。

目前，相对于其它快速成型技术，3DP 技术发展迅速，需要进一步研究开发出更具良好综合性能的成形材料。本发明针对三维喷涂粘接快速成型技术的特点，选用成本相对低廉的原料，经过简单的工艺制备过程，得到了完全可满足使用要求的成型复合基料和与之配套的粘接剂。

具体实施方式

实施例 1

取 75g 玉米淀粉，在冷冻设备中冷却到 -120°C ，粉碎加工、筛分后制得平均粒径为 $40\sim 60\mu\text{m}$ 范围的玉米淀粉。在处理后的玉米淀粉中依次加入 15g 丙烯酸树脂乳液、2g CMC、2g 白炭黑、2g 玻璃纤维、4g 硼砂，在高速混合机中混合均匀。将上述已改性的粉料在震动筛中筛分，得到平均粒径为 $40\sim 60\mu\text{m}$ 的复合玉米淀粉基料。

将 1g 次氯酸钠加入到 95g 去离子水中均匀搅拌，再加入 0.8g NaOH，使其完全溶解。依次加入 1g 水基聚氨酯胶粘剂、0.5g 酚类树脂、0.7g 烷基聚氧乙烯醚类湿润剂和 1g 乙醇，搅拌均匀，得到与之配套的粘接剂溶液。

实施例 2

取 80g 玉米淀粉，在冷冻设备中冷却到 -70°C ，粉碎加工、筛分后制得平均粒径为 $40\sim 60\mu\text{m}$ 范围的玉米淀粉。在处理后的玉米淀粉中依次加入 12g

聚乙烯醇、2g CMC、1.5g 白炭黑、2.5g 锂硅粉、2g 硼砂，在高速混合机中混合均匀。将上述已改性的粉料在震动筛中筛分，得到平均粒径为 40~60 μm 的复合玉米淀粉基料。

将 1g 高锰酸钾加入到 92g 去离子水中均匀搅拌。再加入 0.5g NaOH，使其完全溶解。依次加入 1.5g 水基聚氨酯胶粘剂、0.5g 酚类树脂、0.5g 失水山梨醇单月桂酸酯类湿润剂和 1g 丙二醇，搅拌均匀，得到与之配套的粘接剂溶液。

实施例 3

取 85g 土豆淀粉，在冷冻设备中冷却到 -90 $^{\circ}\text{C}$ ，粉碎加工、筛分后制得平均粒径为 40~60 μm 范围的土豆淀粉。在处理后的土豆淀粉中依次加入 10g 聚乙烯醇、1.5g CMC、1g 白炭黑、1.5g 无水硫酸钙晶须、1g 硼砂，在高速混合机中混合均匀。将上述已改性的粉料在震动筛中筛分，得到平均粒径为 40~60 μm 的复合土豆淀粉基料。

将 2g 次氯酸钠加入到 90g 去离子水中均匀搅拌。再加入 1.5g NaOH，使其完全溶解。依次加入 2.5g 水基聚氨酯胶粘剂、1g 酚类树脂、1g 烷基聚氧乙烯醚类湿润剂和 2g 聚乙二醇，搅拌均匀，得到与之配套的粘接剂溶液。