



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112480851 A

(43) 申请公布日 2021.03.12

(21) 申请号 202011319052.7 *C04B 35/486* (2006.01)
(22) 申请日 2020.11.23 *C04B 35/01* (2006.01)
(71) 申请人 华南理工大学 *C04B 35/26* (2006.01)
地址 510640 广东省广州市天河区五山路 *C04B 35/447* (2006.01)
381号 *C04B 35/634* (2006.01)
B33Y 70/10 (2020.01)
(72) 发明人 黄延禄 邓鸿信 杨永强
(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245
代理人 付茵茵
(51) Int. Cl.
C09J 163/10 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)
C04B 35/111 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种降低固化收缩率的UV粘结剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种降低固化收缩率的UV粘结剂及其制备方法,所述UV粘结剂按重量百分比包括:40%-57%的预聚物、16%-38%的稀释剂、4%-19%的膨胀单体、0.8%-7%的光引发剂和5%-20%的纳米级粉末,纳米级粉末的种类与三维打印时粉床粉末的种类相同。按重量百分比将预聚物、稀释剂、膨胀单体和光引发剂加入至同一容器内,搅拌至形成均一的混合液A;根据粉床粉末的种类选取纳米级粉末的种类,按重量百分比将纳米级粉末加入混合液A中,混合均匀并除去气泡,完成UV粘结剂的制备。采用和粉床粉末相同的纳米级粉末,可以有效提升产品的力学性能并降低收缩率,特别是在需要进行烧结等后处理时,不会引入其它杂质,而且其致密度和强度等力学性能显著提高。

1. 一种降低固化收缩率的UV粘结剂,其特征在于,按重量百分比包括:40%-57%的预聚物、16%-38%的稀释剂、4%-19%的膨胀单体、0.8%-7%的光引发剂和5%-20%的纳米级粉末,纳米级粉末的种类与三维打印时粉床粉末的种类相同。

2. 根据权利要求1所述的降低固化收缩率的UV粘结剂,其特征在于,所述预聚物为环氧丙烯酸树脂、聚酯丙烯酸树脂、聚氨酯丙烯酸树脂、双酚A型环氧丙烯酸树脂、酚醛环氧丙烯酸酯和改性环氧丙烯酸树脂中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的降低固化收缩率的UV粘结剂,其特征在于,所述稀释剂为单官能团稀释剂、双官能团稀释剂和多官能团稀释剂中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的降低固化收缩率的UV粘结剂,其特征在于,所述光引发剂为自由基型光引发剂和阳离子型光引发剂中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的降低固化收缩率的UV粘结剂,其特征在于,所述膨胀单体为螺环碳酸酯、双环原酸酯和螺环原酸酯中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的降低固化收缩率的UV粘结剂,其特征在于,所述纳米级粉末为金属材料或陶瓷材料制成。

7. 根据权利要求6所述的降低固化收缩率的UV粘结剂,其特征在于,所述金属材料为304不锈钢、316不锈钢、钛、钛合金、镍和镍合金中的一种,陶瓷材料为氧化铝、氧化锆、氧化钴、氧化镍、氧化铁、磷酸钙和羟基磷灰石中的一种。

8. 一种权利要求1-7任一所述的UV粘结剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤S1:按重量百分比将预聚物、稀释剂、膨胀单体和光引发剂加入至同一容器内,搅拌至形成均一的混合液A;

步骤S2:根据粉床粉末的种类选取纳米级粉末的种类,按重量百分比将纳米级粉末加入混合液A中,混合均匀并除去气泡,完成UV粘结剂的制备。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中采用人工搅拌、超声振动、磁力搅拌或机械旋转搅拌使纳米级粉末和混合液A混合均匀,混合时间为0.5-2小时。

10. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中,将纳米级粉末和混合液A混合均匀后的溶液放入真空烘箱中进行烘干除气,烘干温度为30-60℃。

一种降低固化收缩率的UV粘结剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及粘结剂技术领域,特别涉及一种降低固化收缩率的UV粘结剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 3DP法指的是一种向粉末床喷射粘结剂,使粉末粘结,逐层成型,最终获得制件的一种三维打印方法。传统的粘结剂主要包括有机液体粘结剂,无机粘合剂,金属盐粘结剂,水合作用粘结剂。但传统粘结剂普遍存在固化时间长,加工效率低的缺点,紫外光(UV)固化粘结剂的出现解决了这个问题。UV粘结剂也称为光敏树脂,它在紫外光照射下会发生固化,而且固化时间非常短,极大提高了生产效率,同时反应条件容易满足,这两大优点使得UV粘结剂在3DP中大放光彩。

[0003] 光敏树脂是由预聚物、稀释剂、紫外光引发剂以及其他助剂组成的液态混合物。预聚物是光敏树脂的主要组成部分,决定了固化前液态光敏树脂的粘度,固化过程中产生的体积收缩以及固化产物的硬度、冲击强度和拉伸强度等重要力学性能。自由基型的光敏树脂最早进入商品化应用的光敏树脂,目前3D打印领域应用最多的光敏树脂也是自由基型的。该树脂采用丙烯酸酯预聚体+自由基型光引发剂聚合得到。光引发剂在紫外光的作用下分解出自由基,自由基引发丙烯酸酯的双键断裂,从而引发双键之间的相互聚合,成为分子量较大的聚合物。自由基型光敏树脂的主要优点是:固化速度快,光敏剂品种多选择性多,但存在聚合时候体积收缩大,产品内部应力大,易翘曲变形等问题,严重限制了光敏树脂在一些对工件精度要求高的领域的应用。因此,降低光敏树脂的体积收缩是该领域一直的研究热点。

[0004] 为了降低光敏树脂的固化收缩率,常用的方法有加入无机粉末或加入惰性不参与反应型树脂。

[0005] 无机粉末由于不参与反应,占据了一部分空间,可以显著降低体积收缩,并能增大强度等性能。常用的有二氧化硅、二氧化钛、硅酸铝、硫酸钡、纳米氧化锌等,但是无机粉末与有机光敏树脂本质上的差异导致二者并不能完全的相容,大多数时候无机粉末是通过高速分散悬浮在光敏树脂体系中,不仅在分散时候对设备有很高要求,而且在使用过程中容易出现团聚,沉淀等情况,严重影响产品的稳定性。并且,在需要进行烧结后处理时,光敏树脂需要完全分解,无机粉末无法分解,在这种情况下不能使用。

[0006] 加入惰性树脂的原理与加入无机粉末的原理相同,常用的有醛酮树脂、高分子量环氧树脂、松香树脂、氯醋树脂等,相比无机填料,这些惰性树脂与光敏树脂的相容性大大提高,对整个体系的性能影响小,稳定性好,但是目前可以选择的惰性树脂种类并不多,而且并不是适合所有的光敏树脂体系。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种降低固化收缩率的UV粘结剂,

解决了现有光敏树脂的体积收缩问题。

[0008] 本发明的另一技术方案为：提供一种上述降低固化收缩率的UV粘结剂的制备方法。

[0009] 本发明的技术方案为：一种降低固化收缩率的UV粘结剂，按重量百分比包括：40%-57%的预聚物、16%-38%的稀释剂、4%-19%的膨胀单体、0.8%-7%的光引发剂和5%-20%的纳米级粉末，纳米级粉末的种类与三维打印时粉床粉末的种类相同。

[0010] 进一步，所述预聚物为环氧丙烯酸树脂、聚酯丙烯酸树脂、聚氨酯丙烯酸树脂、双酚A型环氧丙烯酸树脂、酚醛环氧丙烯酸酯和改性环氧丙烯酸树脂中的至少一种。

[0011] 进一步，所述稀释剂为单官能团稀释剂、双官能团稀释剂和多官能团稀释剂中的至少一种。

[0012] 进一步，所述光引发剂为自由基型光引发剂和阳离子型光引发剂中的至少一种。

[0013] 进一步，所述膨胀单体为螺环原碳酸酯、双环原酸酯和螺环原酸酯中的至少一种。

[0014] 进一步，所述纳米级粉末为金属材料或陶瓷材料制成。

[0015] 进一步，所述金属材料为304不锈钢、316不锈钢、钛、钛合金、镍和镍合金中的一种，陶瓷材料为氧化铝、氧化锆、氧化钴、氧化镍、氧化铁、磷酸钙和羟基磷灰石中的一种。

[0016] 本发明的另一技术方案为：一种上述的UV粘结剂的制备方法，包括以下步骤：

[0017] 步骤S1：按重量百分比将预聚物、稀释剂、膨胀单体和光引发剂加入至同一容器内，搅拌至形成均一的混合液A；

[0018] 步骤S2：根据粉床粉末的种类选取纳米级粉末的种类，按重量百分比将纳米级粉末加入混合液A中，混合均匀并除去气泡，完成UV粘结剂的制备。

[0019] 进一步，所述步骤S2中采用人工搅拌、超声振动、磁力搅拌或机械旋转搅拌使纳米级粉末和混合液A混合均匀，混合时间为0.5-2小时。

[0020] 进一步，所述步骤S2中，将纳米级粉末和混合液A混合均匀后的溶液放入真空烘箱中进行烘干除气，烘干温度为30-60℃。

[0021] 本发明相对于现有技术，具有以下有益效果：

[0022] 本发明的降低固化收缩率的UV粘结剂，利用膨胀开环单体类UV材料的固化膨胀特性与其它类型UV材料的固化收缩特性互补，同时加入纳米级的粉末材料，获得固化时间短、力学性能好、收缩性能稳定的UV粘结剂。采用同种粉末可以有效提升产品的力学性能并降低收缩率，特别是在需要进行烧结等后处理时，采用和粉床粉末相同的纳米级粉末，不会引入其它杂质，而且其致密度和强度等力学性能显著提高。

具体实施方式

[0023] 下面结合实施例，对本发明作进一步的详细说明，但本发明的实施方式不限于此。

[0024] 本实施例提供了一种降低固化收缩率的UV粘结剂，按重量百分比包括：40%-57%的预聚物、16%-38%的稀释剂、4%-19%的膨胀单体、0.8%-7%的光引发剂和5%-20%的纳米级粉末，纳米级粉末的种类与三维打印时粉床粉末的种类相同。

[0025] 预聚物为环氧丙烯酸树脂、聚酯丙烯酸树脂、聚氨酯丙烯酸树脂、双酚A型环氧丙烯酸树脂、酚醛环氧丙烯酸酯和改性环氧丙烯酸树脂中的至少一种；稀释剂为单官能团稀释剂、双官能团稀释剂和多官能团稀释剂中的至少一种；光引发剂为自由基型光引发剂和

阳离子型光引发剂中的至少一种;膨胀单体为螺环原碳酸酯、双环原酸酯和螺环原酸酯中的至少一种;纳米级粉末为金属材料或陶瓷材料制成。

[0026] 降低固化收缩率的原理说明:大多数UV粘结剂在固化后都会出现不同程度的体积收缩。产生体积收缩的原因是分子间距离的变化,在发生固化前,分子间作用力为范德华力,固化后,原来的分子间形成了共价键,分子间距从范德华距离变成共价距离。膨胀开环单体是一类可以通过阳离子或自由基开环聚合的单体,这类单体在聚合前后不仅不会发生聚合收缩,还会有一定体积膨胀。将膨胀开环单体加入到光敏树脂体系中,可以明显降低树脂的聚合收缩。

[0027] 纳米级粉末为金属材料或陶瓷材料制成。金属材料为304不锈钢、316不锈钢、钛、钛合金、镍和镍合金中的一种,陶瓷材料为氧化铝、氧化锆、氧化钴、氧化镍、氧化铁、磷酸钙和羟基磷灰石中的一种。

[0028] 当进行的是陶瓷材料的3D打印时,将与粉床材料相同的陶瓷粉末粉碎研磨成纳米级粉末,再加入到光敏树脂中;当加工的是金属材料的3D打印时,将同种金属粉末研磨至纳米级粉末,再加入到光敏树脂中。采用同种粉末可以有效提升产品的力学性能并降低收缩率。特别是在需要进行烧结等后处理时,采用和粉床粉末相同的纳米级粉末,不会引入其它杂质,而且其致密度和强度等力学性能显著提高。

[0029] 实施例1

[0030] 当三维打印的粉床粉末为 Al_2O_3 陶瓷粉末时,取100g二正丁基氧化锡、600g甲苯和60g三羟甲基丙烷混合均匀,加热至120摄氏度反应12h或直至无水生成,停止加热,待冷却至室温后,缓慢滴加二硫化碳,滴加完毕后缓慢升温至100摄氏度搅拌回流反应12h,减压蒸馏除去甲苯,用足量正己烷3次洗涤反应液,然后用150g甲苯加热溶解,重析出,真空干燥后得到白色固体即为所制备的膨胀单体;称取600g环氧丙烯酸树脂,200g三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA),100g上一步制作的膨胀单体,60g光引发剂1173在常温下混合,用玻璃棒搅拌至初步混合均匀;再加入100g平均直径为75nm的 Al_2O_3 陶瓷粉末,在黑暗条件下用超声波搅拌器在10KHZ频率下搅拌2小时,再在30摄氏度真空烘箱中排除气泡,得到需要的UV粘结剂。

[0031] 实施例2

[0032] 当三维打印的粉床粉末为316L不锈钢粉末时,取500g环氧丙烯酸树脂,200g三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA),80g螺环原碳酸酯,50g光引发剂1173在常温下混合,用玻璃棒搅拌至初步混合均匀;再加入80g平均直径为40nm的316L不锈钢粉末,在黑暗条件下用超声波搅拌器在20KHZ频率下搅拌30min,再在30摄氏度真空烘箱中排除气泡,得到需要的UV粘结剂。

[0033] 实施例3

[0034] 当三维打印的粉床粉末为 Al_2O_3 陶瓷粉末时,取440g双酚A环氧丙烯酸酯,120g三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA),130g丙烯酰吗啉(ACMO),120g螺环原碳酸酯,70g双环原酸酯,70g光引发剂261在常温下混合,用玻璃棒搅拌至初步混合均匀;再加入50g平均直径为20nm的 Al_2O_3 陶瓷粉末,在黑暗条件下用超声波搅拌器在50KHZ频率下搅拌60min,再在30摄氏度真空烘箱中排除气泡,得到需要的UV粘结剂。

[0035] 实施例4

[0036] 当三维打印的粉床粉末为氧化锆陶瓷粉末时,取205g环氧丙烯酸树脂,150g三丙

二醇二丙烯酸酯 (TPGDA), 15g 螺环原碳酸酯, 5g 螺环原酸酯, 25g 光引发剂 1173 在常温下混合, 用玻璃棒搅拌至初步混合均匀; 再加入 100g 平均直径为 50nm 的氧化锆陶瓷粉末, 在黑暗条件下用超声波搅拌器在 50KHZ 频率下搅拌 30min, 再在 30 摄氏度真空烘箱中排除气泡, 得到需要的 UV 粘结剂。

[0037] 实施例 5

[0038] 当三维打印的粉床粉末为氧化锆陶瓷粉末时, 取 285g 环氧丙烯酸树脂, 100g 三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA), 25g 螺环原碳酸酯, 20g 双环原酸酯, 5g 螺环原酸酯, 15g 光引发剂 1173 在常温下混合, 用玻璃棒搅拌至初步混合均匀; 再加入 50g 平均直径为 50nm 的氧化锆陶瓷粉末, 在黑暗条件下用超声波搅拌器在 50KHZ 频率下搅拌 30min, 再在 30 摄氏度真空烘箱中排除气泡, 得到需要的 UV 粘结剂。

[0039] 如上所述, 便可较好地实现本发明, 上述实施例仅为本发明的较佳实施例, 并非用来限定本发明的实施范围; 即凡依本发明内容所作的均等变化与修饰, 都为本发明权利要求所要求保护的范围内所涵盖。