



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106118024 B

(45)授权公告日 2018.09.18

(21)申请号 201610505595.5	<i>C08K 5/098</i> (2006.01)
(22)申请日 2016.06.30	<i>C08K 5/20</i> (2006.01)
(65)同一申请的已公布的文献号	<i>C08K 5/524</i> (2006.01)
申请公布号 CN 106118024 A	<i>C08K 5/521</i> (2006.01)
(43)申请公布日 2016.11.16	<i>C08K 3/04</i> (2006.01)
(73)专利权人 陕西科技大学	<i>C08K 3/36</i> (2006.01)
地址 710021 陕西省西安市未央区大学园1号	<i>C08K 3/22</i> (2006.01)
(72)发明人 马兴元 丁博 段月	<i>C08K 3/26</i> (2006.01)
(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200	<i>B33Y 70/00</i> (2015.01)
代理人 安彦彦	(56)对比文件
(51)Int.Cl.	CN 103031736 A,2013.04.10,
<i>C08L 75/04</i> (2006.01)	CN 104845353 A,2015.08.19,
<i>C08K 13/02</i> (2006.01)	CN 105542431 A,2016.05.04,
	US 2011/0070447 A1,2011.03.24,
	CN 105418874 A,2016.03.23,
	审查员 李忠伦

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料3D打印方法

(57)摘要

一种基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料3D打印方法,按照质量份数,将热塑性聚氨酯80~100份、润滑剂0.3~5份、稳定剂0.01~0.5份、发泡剂0~3份、填料1~50份、混合后加入螺杆挤出机;控制螺杆机内温度在140℃~200℃之间,压缩比为2.5:1~3.5:1,使物料经过螺杆机后从狭缝式模头挤出,打印在离型材料上,并立即和基材贴合,再经过冷却剥离,即可得到柔性复合材料。该方法可以解决目前柔性复合材料生产中产生的MDF、TOL、MEK、THF等溶剂的环境污染问题和溶剂残留引起的产品安全问题。同时,采用本发明的技术,可以实现低能耗、高效能的自动化生产。

1. 一种基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料3D打印方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 按照质量份数,将热塑性聚氨酯80~100份、润滑剂0.3~5份、稳定剂0.5~1.5份、发泡剂0~3份、填料1~50份、混合后加入螺杆挤出机;

(2) 使物料经过螺杆挤出机后从狭缝式模头挤出,打印在离型材料上,并立即和基材贴合,再经过冷却剥离,得到基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料;

所述热塑性聚氨酯的硬度范围在Shore A60~Shore A96之间;

所述螺杆挤出机为长径比是20~28的单螺杆挤出机。

2. 根据权利要求1所述的一种基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料3D打印方法,其特征在于,所述热塑性聚氨酯为HF-1170AP、HF-1175AP、HF-1180AP、HF-1185AP、HF-1190AP或HF-1195AP热塑性聚氨酯。

3. 根据权利要求1所述的一种基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料3D打印方法,其特征在于,控制螺杆挤出机内温度为140℃~200℃,压缩比为2.5:1~3.5:1。

4. 根据权利要求1所述的一种基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料3D打印方法,其特征在于,所述润滑剂为硬脂酰胺、亚乙基双硬脂酰胺、硬脂酸甲酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸锌、硬脂酸钡中的一种或几种;所述稳定剂为季戊四醇亚磷酸酯、季戊四醇二磷酸酯的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的一种基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料3D打印方法,其特征在于,所述发泡剂为碳酸氢钠、碳酸氢铵、偶氮二甲酰胺中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的一种基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料3D打印方法,其特征在于,所述填料为碳黑、白碳黑、钛白粉、碳酸钙中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的一种基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料3D打印方法,其特征在于,

(1) 通过控制狭缝式模头的缝隙大小,调节打印涂层的厚度;

(2) 通过控制狭缝式模头的开合方式,调节打印涂层的形状,调节狭缝式模头的开口宽度,打印出不同宽度的涂层,或利用程序控制模头的缝隙大小和开合度,打印出不同形状的材料;

(3) 打印在离型材料上时,打印一层,或通过多个螺杆挤出机联用,通过多个狭缝式模头挤出,将多层涂层叠加打印。

8. 根据权利要求1所述的一种基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料3D打印方法,其特征在于,所述离型材料为离型纸、离型带或离型膜;所述基材为无纺布、纺织布、柔性塑料卷材、或二层皮革。

一种基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料3D打印方法

技术领域

[0001] 本发明涉及柔性复合材料,如合成革、人造革、汽车内饰材料、高铁和飞机座椅蒙皮材料、家居装饰材料、柔性包装材料等技术领域,特别涉及一种基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料3D打印方法。

背景技术

[0002] 目前,很多柔性复合材料,如合成革、人造革、汽车内饰材料、家居装饰材料、柔性包装材料等都是采用传统的溶剂型生产系统,会产生溶剂的污染。例如,聚氨酯合成革的生产主要采用溶剂型的生产系统,其基本工艺流程:先在非织造布上制作溶剂型聚氨酯湿法凝固涂层(底层),然后水洗、干燥,最后制作溶剂型聚氨酯干法移膜涂层(上层)。采用这种生产方法生产的聚氨酯合成革,存在着以下重大的技术问题:其一,采用溶剂型聚氨酯湿法凝固涂层作底层,湿法凝固涂层是将溶剂型聚氨酯(PU)浆料,利用刮涂机或滚涂机涂布在非织造布的表面,然后进入“H₂O-DMF(二甲基甲酰胺)”凝固浴,使PU凝固而形成具有微孔结构的薄膜。这种工艺中采用了DMF做溶剂,加工过程会造成DMF的溶剂污染。其二,水并不能完全的置换聚氨酯中的DMF,会引起产品的DMF残留问题,最终造成产品安全问题。而这种产品安全问题,会在众多的技术壁垒和贸易壁垒中,限制产品进入高档市场。其三,采用溶剂型聚氨酯干法移膜涂层作顶层,这种工艺是将溶剂型聚氨酯浆料,利用刮涂机涂布在离型纸的表面,然后与带有湿法移凝固涂层的非织造布贴合,干燥后剥离,最终得到聚氨酯合成革。由于这种工艺采用溶剂型系统,含有大量的有毒有机溶剂,如TOL(甲苯)、MEK(甲乙酮)和THF(四氢呋喃)等。在生产过程中这些有机溶剂极易挥发,严重污染环境,并且对现场操作人员的身体健康造成威胁。依据上述聚氨酯合成革的溶剂型生产系统,生产过程存在着严重的DMF、TOL、MEK、THF等溶剂的环境污染问题,是一个非清洁的生产过程,对人体有较大的危害。所得到的聚氨酯合成革中容易出现DMF的残留引起产品安全问题。所以,开发清洁生产工艺,生产环境友好型的聚氨酯合成革是一个必然的趋势。

[0003] 基于封闭型聚氨酯的柔性复合材料生产系统,由于生产过程中不使用任何溶剂,生产过程中不会产生任何溶剂污染,产品中也不会残留任何溶剂,是目前柔性复合材料清洁技术的研发热点。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料3D打印方法,该方法可以解决目前柔性复合材料生产中产生的DMF、TOL、MEK、THF等溶剂的环境污染问题和溶剂残留引起的产品安全问题。同时,采用本发明的技术,可以实现低能耗、高效能的自动化生产。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0006] 一种基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料3D打印方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 按照质量份数,将热塑性聚氨酯80~100份、润滑剂0.3~5份、稳定剂0.5~1.5

份、发泡剂0~3份、填料1~50份、混合后加入螺杆挤出机；

[0008] (2) 使物料经过螺杆机后从狭缝式模头挤出,打印在离型材料上,并立即和基材贴合,再经过冷却剥离,得到基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料。

[0009] 本发明进一步的改进在于,按照质量份数,将热塑性聚氨酯80~100份、润滑剂0.3~5份、稳定剂0.5~1.5份、发泡剂1~3份、填料1~50份、混合后加入螺杆挤出机；

[0010] 本发明进一步的改进在于,所述热塑性聚氨酯的硬度范围在ShoreA60~ShoreA96之间。

[0011] 本发明进一步的改进在于,所述热塑性聚氨酯为HF-1170AP、HF-1175AP、HF-1180AP、HF-1185AP、HF-1190AP或HF-1195AP热塑性聚氨酯。

[0012] 本发明进一步的改进在于,控制螺杆挤出机内温度为140℃~200℃,压缩比为2.5:1~3.5:1。

[0013] 本发明进一步的改进在于,所述润滑剂为硬脂酰胺、亚乙基双硬脂酰胺、硬脂酸甲酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸锌、硬脂酸钡中的一种或几种;所述稳定剂为季戊四醇亚磷酸酯、季戊四醇二磷酸酯、四羰基苯乙烷四缩水甘油醚中的一种或几种。

[0014] 本发明进一步的改进在于,所述发泡剂为碳酸氢钠、碳酸氢铵、偶氮二甲酰胺中的一种或几种。

[0015] 本发明进一步的改进在于,所述填料为碳黑、白碳黑、钛白粉、碳酸钙中的一种或几种。

[0016] 本发明进一步的改进在于,所述螺杆挤出机为长径比是20~28的单螺杆挤出机。

[0017] 本发明进一步的改进在于,(1)通过控制狭缝式模头的缝隙大小,调解打印涂层的厚度;

[0018] (2)通过控制狭缝式模头的开合方式,调节打印涂层的形状,如调解狭缝式模头的开口宽度,打印出不同宽度的涂层,或利用程序控制模头的缝隙大小和开合度,打印出不同形状的片材;

[0019] (3)打印在离型材料上时,打印一层,或通过多个螺杆挤出机联用,通过多个狭缝式模头挤出,将多层涂层叠加打印。

[0020] 本发明进一步的改进在于,所述离型材料为离型纸、离型带或离型膜;所述基材为无纺布、纺织布、起毛纺织布、柔性塑料卷材、柔性塑料发泡卷材或二层皮革。

[0021] 按照质量分数,将热塑性聚氨酯80~100份、润滑剂0.3~5份、稳定剂0.01~0.5份、发泡剂0~3份、填料1~50份、混合后加入螺杆挤出机;控制螺杆机内温度在140℃~200℃之间,压缩比(进料口面积与出料口面积之比)为2.5:1~3.5:1,使物料经过螺杆机后从狭缝式模头挤出,打印在离型材料上,并立即和基材贴合,再经过冷却剥离,即可得到柔性复合材料。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有的有益效果:本发明以热塑性聚氨酯为原料,以螺杆挤出机为主要设备,采用狭缝式模头挤出的方式,将物料打印在离型材料上,并立即和基材贴合,再经过熟化,冷却剥离,即可得到柔性复合材料。这种打印技术,可以利用程序控制模头的缝隙大小和开合度,打印出不同形状的片材。对于不同的柔性复合材料,可以打印一层,也可以通过多个螺杆挤出机联用,通过多个狭缝式模头挤出,将多层涂层叠加打印。具有以下优点:

[0023] 其一,本发明所述技术可以不使用任何溶剂,可以解决目前柔性复合材料生产中产生的MDF、TOL、MEK、THF等溶剂的环境污染问题和溶剂残留引起的产品安全问题;

[0024] 其二,本发明采用螺杆挤出机作为反应器,具有很好的安全性,同时封闭型聚氨酯的反应为放热反应,可以实现低能耗高效率的生产自动化生产;

[0025] 其三,由于采用狭缝式模头,通过控制狭缝式模头的缝隙大小,可以调解打印涂层的厚度,通过控制狭缝式模头的开合方式,可以调节打印涂层的形状,如调解狭缝式模头的开口宽度,可以打印出不同宽度的涂层,也可以利用程序控制模头的缝隙大小和开合度,打印出不同形状的片材,从而实现智能打印;

[0026] 其四,本发明的打印方式可以直接在柔性基材上进行打印,得到聚氨酯柔性复合材料,例如直接在纺织布上打印得到聚氨酯复合涂层布,用作服装面料;直接在PVC卷材上打印得到聚氨酯/PVC复合材料,用作汽车内饰材料;直接在纸张上打印得到聚氨酯复合涂层,用作墙体装饰材料。

[0027] 进一步的,对于不同的柔性复合材料,可以打印一层,也可以通过多个螺杆挤出机联用,通过多个狭缝式模头挤出,将多层涂层叠加打印;

具体实施方式

[0028] 下面通过具体实施方式对本发明作进一步的详细说明,但本发明并不只限于这些例子。

[0029] 本发明的基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料3D打印方法,包括以下步骤:

[0030] (1) 按照质量分数,将热塑性聚氨酯80~100份、润滑剂0.3~5份、稳定剂0.5~1.5份、发泡剂0~3份、填料1~50份、混合后加入螺杆挤出机;

[0031] 其中,所述热塑性聚氨酯的硬度范围在Shore A60~Shore A96之间。如浙江华峰基团的热塑性聚氨酯(TPU)HF-1170AP、HF-1175AP、HF-1180AP、HF-1185AP、HF-1190AP或HF-1195AP等。

[0032] 所述润滑剂为硬脂酰胺、亚乙基双硬脂酰胺、硬脂酸甲酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸锌、硬脂酸钡、或者它们的混合物。

[0033] 所述稳定剂为季戊四醇亚磷酸酯、季戊四醇二磷酸酯、四羰基苯乙烷四缩水甘油醚、或者它们的混合物。

[0034] 所述发泡剂为碳酸氢钠、碳酸氢铵、偶氮二甲酰胺、或者它们的混合物。

[0035] 所述填料为碳黑、白碳黑、钛白粉、碳酸钙、或者它们的混合物。

[0036] 所述螺杆挤出机为长径比在20~28的单螺杆挤出机。

[0037] (2) 控制螺杆机内温度在140℃~200℃之间,压缩比(进料口面积与出料口面积之比)为2.5:1~3.5:1,使物料经过螺杆机后从狭缝式模头挤出,打印在离型材料上,并立即和基材贴合,再经过冷却剥离,即可得到柔性复合材料。

[0038] 其中,所述离型材料为离型纸、离型带、离型膜等。

[0039] 所述基材为无纺布、纺织布、起毛纺织布、柔性塑料卷材、柔性塑料发泡卷材、二层皮革等。

[0040] 所述物料经过螺杆机后从狭缝式模头挤出,打印在离型材料上,打印模式具有以下特点:

[0041] (1) 通过控制狭缝式模头的缝隙大小,可以调解打印涂层的厚度;

[0042] (2) 通过控制狭缝式模头的开合方式,可以调节打印涂层的形状,如调解狭缝式模头的开口宽度,可以打印出不同宽度的涂层,也可以利用程序控制模头的缝隙大小和开合度,打印出不同形状的片材;

[0043] (3) 对于不同的柔性复合材料,可以打印一层,也可以通过多个螺杆挤出机联用,通过多个狭缝式模头挤出,将多层涂层叠加打印。

[0044] 所述打印方式可以直接在柔性基材上进行打印,得到聚氨酯柔性复合材料,例如直接在纺织布上打印得到聚氨酯复合涂层布,用作服装面料;直接在发泡的PVC卷材上打印得到聚氨酯/PVC复合材料,用作汽车内饰材料;直接在纸张上打印得到聚氨酯复合涂层,用作墙体装饰材料。

[0045] 实施例1

[0046] (1) 按照质量份数,将热塑性聚氨酯80份、润滑剂1份、稳定剂0.5份、发泡剂1份、填料30份、混合后加入螺杆挤出机;

[0047] 所述热塑性聚氨酯的硬度范围在Shore A60~Shore A96之间,具体为浙江华峰基团生产的HF-1170AP热塑性聚氨酯。

[0048] 所述润滑剂为硬脂酰胺。

[0049] 所述稳定剂为季戊四醇亚磷酸酯。

[0050] 所述发泡剂为碳酸氢钠。

[0051] 所述填料为碳黑。

[0052] 所述螺杆挤出机为长径比是20~28的单螺杆挤出机。

[0053] (2) 控制螺杆挤出机内温度为190℃,压缩比为2.5:1,使物料经过螺杆机后从狭缝式模头挤出,打印在离型材料上,并立即和基材贴合,再经过冷却剥离,得到基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料。

[0054] 所述离型材料为离型纸;

[0055] 所述基材为无纺布。

[0056] 实施例2

[0057] (1) 按照质量份数,将热塑性聚氨酯90份、润滑剂0.3份、稳定剂1.5份、发泡剂2份、填料20份、混合后加入螺杆挤出机;

[0058] 所述热塑性聚氨酯的硬度范围在Shore A60~Shore A96之间,具体为浙江华峰基团生产的HF-1175AP热塑性聚氨酯。

[0059] 所述润滑剂为亚乙基双硬脂酰胺。

[0060] 所述稳定剂为季戊四醇二磷酸酯。

[0061] 所述发泡剂为碳酸氢铵。

[0062] 所述填料为白碳黑。

[0063] 所述螺杆挤出机为长径比是20~28的单螺杆挤出机。

[0064] (2) 控制螺杆挤出机内温度为170℃,压缩比为3:1,使物料经过螺杆机后从狭缝式模头挤出,打印在离型材料上,并立即和基材贴合,再经过冷却剥离,得到基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料。

[0065] 所述离型材料为离型带;

[0066] 所述基材为纺织布。

[0067] 实施例3

[0068] (1) 按照质量份数,将热塑性聚氨酯100份、润滑剂2份、稳定剂1份、发泡剂3份、填料50份、混合后加入螺杆挤出机;

[0069] 所述热塑性聚氨酯的硬度范围在Shore A60~Shore A96之间,具体为浙江华峰基团生产的HF-1180AP热塑性聚氨酯。

[0070] 所述润滑剂为硬脂酸甲酯。

[0071] 所述稳定剂为四羧基苯乙烷四缩水甘油醚。

[0072] 所述发泡剂为偶氮二甲酰胺。

[0073] 所述填料为钛白粉。

[0074] 所述螺杆挤出机为长径比是20~28的单螺杆挤出机。

[0075] (2) 控制螺杆挤出机内温度为140℃,压缩比为3.5:1,使物料经过螺杆机后从狭缝式模头挤出,打印在离型材料上,并立即和基材贴合,再经过冷却剥离,得到基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料。

[0076] 所述离型材料为离型膜;

[0077] 所述基材为起毛纺织布。

[0078] 实施例4

[0079] (1) 按照质量份数,将热塑性聚氨酯85份、润滑剂5份、稳定剂0.8份、发泡剂1.5份、填料1份、混合后加入螺杆挤出机;

[0080] 所述热塑性聚氨酯的硬度范围在Shore A60~Shore A96之间,具体为浙江华峰基团生产的HF-1185AP热塑性聚氨酯。

[0081] 所述润滑剂为硬脂酸丁酯与硬脂酸锌的混合物。

[0082] 所述稳定剂为季戊四醇亚磷酸酯与季戊四醇二磷酸酯的混合物。

[0083] 所述发泡剂为碳酸氢钠与碳酸氢铵的混合物。

[0084] 所述填料为碳酸钙。

[0085] 所述螺杆挤出机为长径比是20~28的单螺杆挤出机。

[0086] (2) 控制螺杆挤出机内温度为200℃,压缩比为2.5:1,使物料经过螺杆机后从狭缝式模头挤出,打印在离型材料上,并立即和基材贴合,再经过冷却剥离,得到基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料。

[0087] 所述离型材料为离型纸;

[0088] 所述基材为柔性塑料卷材。

[0089] 实施例5

[0090] (1) 按照质量份数,将热塑性聚氨酯95份、润滑剂3份、稳定剂1.2份、发泡剂2.5份、填料8份、混合后加入螺杆挤出机;

[0091] 所述热塑性聚氨酯的硬度范围在Shore A60~Shore A96之间,具体为浙江华峰基团生产的HF-1190AP热塑性聚氨酯。

[0092] 所述润滑剂为硬脂酸锌与硬脂酸钡的混合物。

[0093] 所述稳定剂为季戊四醇二磷酸酯与四羧基苯乙烷四缩水甘油醚的混合物。

[0094] 所述发泡剂为碳酸氢铵与偶氮二甲酰胺的混合物。

- [0095] 所述填料为白炭黑与钛白粉的混合物。
- [0096] 所述螺杆挤出机为长径比是20~28的单螺杆挤出机。
- [0097] (2) 控制螺杆挤出机内温度为150℃, 压缩比为3:1, 使物料经过螺杆机后从狭缝式模头挤出, 打印在离型材料上, 并立即和基材贴合, 再经过冷却剥离, 得到基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料。
- [0098] 所述离型材料为离型带;
- [0099] 所述基材为柔性塑料发泡卷材。
- [0100] 实施例6
- [0101] (1) 按照质量份数, 将热塑性聚氨酯100份、润滑剂4份、稳定剂1份、填料15份、混合后加入螺杆挤出机;
- [0102] 所述热塑性聚氨酯的硬度范围在Shore A60~Shore A96之间, 具体为浙江华峰基团生产的HF-1195AP热塑性聚氨酯。
- [0103] 所述润滑剂为硬脂酰胺、亚乙基双硬脂酰胺与硬脂酸甲酯的混合物。
- [0104] 所述稳定剂为季戊四醇亚磷酸酯、季戊四醇二磷酸酯与四羰基苯乙烷四缩水甘油醚的混合物。
- [0105] 所述发泡剂为碳酸氢铵与偶氮二甲酰胺的混合物。
- [0106] 所述填料为白炭黑、钛白粉与碳酸钙的混合物。
- [0107] 所述螺杆挤出机为长径比是20~28的单螺杆挤出机。
- [0108] (2) 控制螺杆挤出机内温度为160℃, 压缩比为3.5:1, 使物料经过螺杆机后从狭缝式模头挤出, 打印在离型材料上, 并立即和基材贴合, 再经过冷却剥离, 得到基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料。
- [0109] 所述离型材料为离型膜;
- [0110] 所述基材为二层皮革。
- [0111] 本发明涉及柔性复合材料, 如合成革、人造革、汽车内饰材料、高铁和飞机座椅蒙皮材料、家居装饰材料、柔性包装材料等技术领域, 特别涉及基于热塑性聚氨酯的柔性复合材料3D打印方法。