



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201831596 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：106145529

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 25 日

(51)Int. Cl.：

C08L67/04 (2006.01)

C08L77/02 (2006.01)

C08L77/06 (2006.01)

B33Y70/00 (2015.01)

(30)優先權：2016/12/26 日本

2016-250317

2017/09/22 日本

2017-182457

(71)申請人：日商尤尼吉可股份有限公司(日本)UNITIKA LTD. (JP)

日本

(72)發明人：白井亜津沙 USUI, AZUSA (JP)；野口彰太 NOGUCHI, SHOTA (JP)；松岡文夫

MATSUOKA, FUMIO (JP)；中谷雄俊 NAKATANI, TAKATOSHI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

樹脂組成物及絲狀成形體

RESIN COMPOSITION AND FILAMENTARY MOLDED ARTICLE

(57)摘要

一種樹脂組成物，係熱熔解積層法 3D 印表機之造形材料用樹脂組成物，係含有聚乳酸(A)及聚醯胺共聚物(B)，且聚乳酸(A)及聚醯胺共聚物(B)之質量比(A/B)為 90/10 至 25/75。

Provided is a resin composition for a molding material of a thermal melt lamination 3D printer, which contains a polylactic acid (A) and a polyamide copolymer (B), wherein the mass ratio of the polylactic acid (A) to the polyamide copolymer (B) (A/B) is 90/10 to 25/75.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

樹脂組成物及絲狀成型體

RESIN COMPOSITION AND FILAMENTARY MOLDED
ARTICLE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於熱熔解積層法 3D 印表機之造形材料用之樹脂組成物及由該樹脂組成物所構成之絲狀成型體。

【先前技術】

【0002】 根據 3DCAD 或 3 維電腦製圖學之資料而製造立體造形物(3 維物件)之 3D 印表機，近年來以產業用為主急速地普及。3D 印表機之造形方法有光造形、噴墨、粉末石膏造形、粉末燒結造形、熱熔解積層造形等方法。

【0003】 近年來，個人用等低價格 3D 印表機大部分採用熱熔解積層法。該熱熔解積層法 3D 印表機中使用絲狀成型體作為造形材料，構成造形材料之樹脂大多使用聚乳酸或 ABS 樹脂。

聚乳酸熔點為約 170℃，在塑膠中亦為熔點較低且在低溫熔融，故適於個人用之 3D 印表機之造形材料。又，相較於 ABS 樹脂，聚乳酸之造形性良好且所得造形物之翹曲較小，因此希望使用聚乳酸作為造形材料。但聚乳酸本身較硬，相較於 ABS 樹脂，聚乳酸所構成之造形物較硬且

脆，故有時無法進行造形後作為精加工之線雕及表面研磨等。

【0004】 專利文獻 1 中已揭示於聚乳酸中摻配苯乙烯系樹脂及聚酯等之組成作為容易表面研磨之熱熔解積層式三維造形素材。但該素材係無法充分提高研磨性者。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

專利文獻 1：國際公報第 2015/037574 號。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 本發明係欲解決前述問題點而提供樹脂組成物及由該樹脂組成物所構成之絲狀成型體，該樹脂組成物適合使用作為以 3D 印表機獲得立體造形物時的造形材料，且可良好地製作柔軟性及研磨性優異之立體造形物。

[用以解決課題之手段]

【0007】 本發明人等為了解決上述課題進行檢討之結果完成了本發明。亦即，本發明之主旨如下。

(1) 一種樹脂組成物，係熱熔解積層法 3D 印表機之造形材料用樹脂組成物，且係含有聚乳酸(A)及聚醯胺共聚物(B)，聚乳酸(A)及聚醯胺共聚物(B)之質量比(A/B)為 90/10 至 25/75。

(2) 如(1)項所記載之樹脂組成物，其中，彎曲彈性模數為 1.5 至 3.2GPa，磨耗試驗時之磨耗質量相對於聚乳酸

(A)之磨耗質量為 1.2 至 2.0 倍。

(3) 如(1)或(2)項所記載之樹脂組成物，其更含有充填劑(C)。

(4) 一種絲狀成型體，係熱熔解積層法 3D 印表機之造形材料用成型體，且以(1)至(3)項中任一項所記載之樹脂組成物構成，且直徑為 0.2 至 5.0mm。

[發明之效果]

【0008】 本發明之樹脂組成物係適量摻配聚乳酸及聚醯胺共聚物而構成者，故可獲得均勻之絲狀成型體。因而，由本發明之樹脂組成物所構成之絲狀成型體適合作為 3D 印表機之造形材料，可製作柔軟性及研磨性優異之立體造形物。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0009】 以下詳細說明本發明。

首先說明本發明之樹脂組成物。本發明之樹脂組成物係含有聚乳酸(A)及聚醯胺共聚物之樹脂組成物，其中聚乳酸(A)及聚醯胺共聚物(B)之質量比(A/B)為 90/10 至 25/75。

【0010】 本發明之樹脂組成物所使用之聚乳酸可使用聚(L-乳酸)、聚(D-乳酸)、該等之混合物、及含有 2 種以上共聚成分之共聚物，以生分解性及成型加工性之觀點來看，較佳為以聚(L-乳酸)為主體。以聚(L-乳酸)為主體之聚乳酸(A)係 D-乳酸之含有量較佳為 10 莫耳%以下，更佳為

6 莫耳%以下。

【0011】 以成型加工性及性能之觀點來看，聚乳酸(A)較佳為在溫度 190℃、荷重 2.16kg 的熔流速率(MFR)為 0.3 至 15g/10 分鐘。

【0012】 聚乳酸市售品可舉例如 NatureWorks 公司製『4032D』(D-乳酸含有量 1.4 莫耳%，MFR3g/10 分鐘)、『3001D』(D-乳酸含有量 1.4 莫耳%，MFR10g/10 分鐘)、或『4060D』(D-乳酸含有量 10 莫耳%，MFR3.5g/10 分鐘)，可混合該等使用。

【0013】 本發明之樹脂組成物必需含有聚醯胺共聚物(B)。藉由於聚乳酸(A)摻配聚醯胺而提高樹脂組成物之柔軟性，若聚醯胺為含有共聚成分之共聚物，則樹脂組成物除了柔軟性以外亦可提高研磨性及製絲性。

聚乳酸(A)及聚醯胺共聚物(B)之質量比(A/B)必需為 90/10 至 25/75，其中較佳為 90/10 至 50/50，更佳為 75/25 至 50/50。若聚醯胺共聚物(B)之比例未滿 10 質量%，則所得造形物為柔軟性及研磨性較低者。另一方面，聚醯胺共聚物(B)之比例超過 75 質量%且吸濕量高之聚醯胺共聚物(B)之比例較多時，則絲狀成型體在 3D 印表機中熔融時會發泡，無法獲得滿意的造形物。又，所得之造形物亦降低研磨性。又，絲狀成型體容易產生直徑不一致，若不一致變大，則會改變 3D 印表機之絲供給量(吐出量)，無法獲得滿意的造形物。

【0014】 本發明中構成聚醯胺共聚物(B)之共聚成分

只要是具有聚醯胺形成能者即無特別限定，可舉例如聚醯胺 6、聚醯胺 11、聚醯胺 12、聚醯胺 66、聚醯胺 69、聚醯胺 610、聚醯胺 612、聚醯胺 613、及聚醯胺 10T 等。由於含有 2 種以上之上述共聚成分之聚醯胺共聚物(B)具有柔軟性，且與聚乳酸(A)之相溶性良好、與聚乳酸(A)之熔點接近、及容易與聚乳酸(A)混合，因而較佳為聚醯胺 6/66 共聚物、聚醯胺 6/12 共聚物、聚醯胺 6/66/12 共聚物、間苯二甲酸/己二酸/1,6-六亞甲基二胺/雙(3-甲基-4-胺基環己基)甲烷之聚縮合物等。

【0015】 聚醯胺共聚物市售品可舉例如宇部興產公司製『5023』(6/66 共聚物，熔點 196℃)、『7034』(6/12 共聚物，熔點 201℃)、或『6434』(6/66/12 共聚物，熔點 188℃)、或 UNITIKA 公司製『CX1004』(間苯二甲酸/己二酸/1,6-六亞甲基二胺/雙(3-甲基-4-胺基環己基)甲烷之聚縮合物，熔點 210℃)。

【0016】 本發明之樹脂組成物中，如上述之聚醯胺共聚物(B)與聚乳酸(A)之相溶性非常好，在無互溶化劑之狀態下亦可充分相溶，可得直徑一致之絲狀成型體，本發明之樹脂組成物可含有一般互溶化劑。互溶化劑可舉例如東亞合成公司製 ARUFON 系列、日油公司製 MODIPER A 系列、Trendsign 公司製 SAG 系列、BASF 公司製 JONCRYL ADR 系列等。

又，含有環氧基及烯丙基等具反應性之官能基之互溶化劑，其中之官能基可能與聚乳酸(A)反應而使聚乳酸(A)

容易凝膠化。若聚乳酸(A)凝膠化，則難以良好製絲性地獲得絲狀成型體，且使用絲狀成型體所得造形物之表面會顯現凝膠化部分，而降低品質。

【0017】 本發明之樹脂組成物進一步含有充填劑(C)，藉此可提高研磨性。充填劑可舉出玻璃珠、玻璃纖維粉、矽灰石、雲母、合成雲母、絹雲母、滑石、黏土、沸石、膨土、高嶺石、白雲石、二氧化矽、鈦酸鉀、微粉矽酸、白砂球(shirasu balloon)、碳酸鈣、碳酸鎂、硫酸鋇、氧化鋁、氧化鎂、氧化鈣、氧化鈦、矽酸鋁、矽酸鋅、石膏、石墨、蒙脫石、碳黑、硫化鈣、氧化鋅、氮化硼、纖維素纖維等。

其中較佳為雲母或滑石、碳酸鈣，以提高研磨性之觀點來看，特佳為併用該等。碳酸鈣含有之水分較多，故有聚乳酸(A)分解造成黏度降低之虞，故更佳為實施疏水處理。

為了以良好製絲性地獲得絲狀成型體，充填劑(C)之粒徑較佳為 $100\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $50\mu\text{m}$ 以下。充填劑(C)粒徑若超過 $100\mu\text{m}$ ，則製造絲狀成型體時會於紡絲機之過濾器造成阻塞，使過濾壓上升。又，所得絲狀成型體之粗糙感變強，會降低品質。

【0018】 樹脂組成物中的充填劑(C)含有量較佳為 30 質量%以下，更佳為 20 質量%以下。樹脂組成物中的充填劑(C)含有量若超過 30 質量%，則製絲性會降低，所得絲狀成型體直徑之不一致會變大，會增加表面粗糙感。

又，併用滑石與碳酸鈣時，以製絲性及絲狀成型體之平滑性之觀點來看，質量比(滑石/碳酸鈣)較佳為 80/20 至 20/80，更佳為 70/30 至 30/70。

【0019】 本發明之樹脂組成物係含有如上述之充填劑(C)，因此在製作絲狀成型體時及以 3D 印表機造形時會造成噴嘴髒汙。因此，本發明之樹脂組成物含有充填劑(C)時較佳為亦含有髒汙防止劑。

髒汙防止劑可使用以金屬皂、氟系滑劑、脂肪酸鹽胺等為主成分之滑劑等。金屬皂係指鹼金屬以外之金屬之脂肪酸鹽，主金屬可舉出鎂、鈣、鋅、銅、鉛、鋁、鐵、鈷、鉻、錳等。又，氟系滑劑可舉出全氟烷、全氟羧酸酯、全氟有機化合物及氟化聚合物等，脂肪族鹽胺可舉出油酸鹽胺、伸乙基雙硬脂酸鹽胺等。其中，以氟系滑劑之偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物效果大，故較佳。市售品可舉例如 DAIKIN 工業公司製 PPA 系列。

【0020】 又，在不損及本發明目的之範圍內，本發明之樹脂組成物可含有：含有染料或顏料之著色劑、抗靜電劑、末端封鎖劑、紫外線防止劑、光安定劑、防霧劑、抗霧劑、塑化劑、阻燃劑、著色防止劑、抗氧化劑、脫模劑、防濕劑、氧屏蔽劑、結晶成核劑等。又，該等可含有 2 種以上。為了以良好製絲性地獲得絲狀成型體，該等添加劑之粒徑較佳為 100 μ m 以下。

【0021】 本發明之樹脂組成物係於聚乳酸(A)中摻配聚鹽胺共聚物(B)，故為柔軟性優異者，表示柔軟性之指標

之彎曲彈性模數較佳為 3.2GPa 以下，其中彎曲彈性模數較佳為 1.5 至 3.2GPa。

【0022】 又，本發明之樹脂組成物係於聚乳酸(A)中適量摻配聚醯胺共聚物(B)，故研磨性優異，但其詳細理由仍未明。本發明之樹脂組成物中，表示研磨性指標之磨耗試驗時的磨耗質量較佳為未摻配聚醯胺共聚物(B)之聚乳酸(A)單獨時的磨耗質量之 1.2 倍以上，更佳為 1.3 倍以上，又更佳為 1.4 倍以上。又，為了防止造形物形狀之崩解，磨耗質量之上限較佳為聚乳酸(A)單獨時的磨耗質量之 2.0 倍。

【0023】 本發明之樹脂組成物可藉由混合上述聚乳酸(A)及聚醯胺共聚物(B)而製作。兩樹脂之混合可使用單軸擠出機、雙軸擠出機、輥混練機、布拉本達(Brabender)混練機等一般混練機，其中為了提高混練狀態，較佳為使用雙軸之擠出機。樹脂組成物較佳為以下述方法製作：例如在缸(cylinder)溫度 160 至 230℃、模溫度 180 至 240℃之條件熔融混練該等樹脂並擠出，冷卻絲條後裁切為錠粒尺寸。又，若使用雙軸之紡絲裝置，則可由熔融混練之聚乳酸(A)及聚醯胺共聚物(B)在不製作樹脂組成物錠粒下直接製作絲狀成型體。

【0024】 接著，本發明之絲狀成型體係以本發明之樹脂組成物構成者。藉由使樹脂組成物成為絲之形狀，而可適合使用作為熱熔解積層法 3D 印表機之造形材料。絲狀成型體可為單絲或多絲，較佳為單絲。又，該等可為未

延伸者或經延伸者。

【0025】 絲狀成型體之直徑較佳為 0.2 至 5.0mm，更佳為 1.5 至 3.2mm，其中又更佳為 1.6 至 3.1mm。絲狀成型體之直徑是指與絲狀成型體之縱向垂直之裁切剖面中的最大長徑與最小短徑之平均。若絲狀成型體直徑未滿 0.2mm 則過細，不適於通用之熱熔解積層法 3D 印表機。又，適於通用熱熔解積層法 3D 印表機之絲狀成型體之直徑上限為 5.0mm 程度。

【0026】 製作由單絲所構成之絲狀成型體之方法可舉出：將本發明之樹脂組成物以 170 至 270℃ 熔融，以定量供給裝置自噴嘴孔擠出，並在 20 至 80℃ 液浴中冷卻固化後，以紡絲速度 1 至 50m/分鐘拉取並捲繞於筒管等之方法。又，形成單絲之形狀時，可於一定程度範圍內之倍率實施延伸。可在紡絲後將單絲一度捲繞後進行單絲之延伸，又，紡絲後單絲亦可不捲繞而接著連續進行延伸。延伸時若實施適度之加熱延伸、熱處理，則可形成更安定的絲，所形成之絲係絲強度增加，且提高絲表面之平滑性、耐彎曲性。

(實施例)

【0027】 以下藉由實施例進一步具體說明本發明。實施例及比較例之樹脂組成物及絲狀成型體之評價所使用之測定法如下。

【0028】 (1) 聚乳酸(A)之 D 體含有量

將聚乳酸(A)約 0.3g 加至 1N-氫氧化鉀/甲醇溶液 6ml

中，於 65℃ 充分攪拌使聚乳酸樹脂分解後，加入硫酸 450 μ l 並於 65℃ 攪拌，形成乳酸甲酯。將該樣品 5ml、純水 3ml、及二氯甲烷 13ml 混合並振搖混合。靜置分離後取下部有機層約 1.5ml，以 HPLC 用圓盤濾片(孔徑 0.45 μ m)過濾，並以氣相層析法測定。

氣相層析法(Hewlett Packard 公司製，HP-6890)係以氦(He)為載體氣體，以流速 1.8ml/min，烘箱程式為以 90℃ 保持 3 分鐘後以 50℃ /min 升溫至 220℃ 並保持 1 分鐘之條件。管柱使用 J&W 公司製 DB-17(30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μ m)，檢測器為 FID(溫度 300℃)，以內部標準法測定。計算乳酸甲酯之全波峰面積中 D-乳酸甲酯所佔波峰面積之比例(%)作為 D 體含有量(莫耳%)。

【0029】 (2) 聚乳酸(A)之熔流速率(MFR)

使用東洋精機製作所公司製 melt indexer F-B01 並根據 JIS K 7210 測定。以試驗溫度 190℃、試驗荷重 2.16kg 之條件測定。

【0030】 (3) 研磨性

使用所得樹脂組成物之錠粒(以 65℃ $\times$ 48hr 之條件乾燥成為水分率 0.01%)，並使用射出成型機(日精樹脂公司製，NEX-110 型)以缸溫度 190 至 220℃、模具溫度 30 至 40℃ 之條件製作直徑 10mm、厚度 2mm 之圓板。

使用塔柏磨耗試驗機(東洋精機製，Rotary Abrasion Testen)並根據 JIS K 7204 實施圓板之磨耗試驗。使用之磨耗輪為 H-22，旋轉速度為 1000 旋轉。

測定磨耗試驗前後之圓板質量並以其前後質量差為磨耗質量。將各樹脂組成物所構成圓板中的磨耗質量除以僅由聚乳酸所構成之比較例 1 之圓板之磨耗質量，而評價研磨性。

【0031】 (4) 柔軟性

使用所得樹脂組成物之錠粒(以 65℃ x 48hr 之條件乾燥並成為水分率 0.01% 者)，使用射出成型機(日精樹脂公司製，NEX-110 型)以缸溫度 190 至 220℃、模具溫度 30 至 40℃ 之條件製作根據 ISO 之一般物性測定用試驗片(啞鈴片)，測定彎曲彈性模數。

【0032】 (5) 製絲性

以紡絲速度 10m/分鐘於 24 小時採取纖徑 1.75mm 之單絲時，根據斷絲次數，用以下方式分 3 階段評價。

○：斷絲次數為 0 次

△：斷絲次數為 1 至 3 次

×：斷絲次數為 4 次以上或無法拉取絲

【0033】 (6) 單絲之直徑

對所得單絲每 20cm 以相對於單絲縱向垂直地裁切，而得測定樣品 30 個。使用測微計測定各樣品剖面中的最大長徑及最小短徑，以其平均作為各樣品之直徑。將全部 30 個樣品之直徑加以平均而計算單絲之直徑。

【0034】 (7) 單絲之直徑變化

使用上述(6)中所計算之全部樣品之直徑之最大值(M1)及最小值(M2)，計算單絲之直徑變化。

直徑變化 $= (M1-M2)/2$

【0035】 (8) 單絲之耐彎曲性

根據 JIS P8115 所記載 MIT 耐折度試驗，使用 MYS-TESTER 公司製 MIT 耐折度試驗機，以荷重 5N、夾具前端 R0.38mm、夾具間隔 2.0mm、試驗速度 175rpm、折彎角度 135 度實施，並計測單絲耐折次數。測定係使用於標準狀態(室溫 $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、濕度 $50\pm 2\%$)放置 48 小時以上之試料。根據耐折次數用以下方式以 4 階段評價。本發明中耐折次數較佳為 5 次以上，更佳為 30 次以上，又更佳為 100 次以上。

◎：100 次以上

○：30 至 99 次

△：5 至 29 次

×：未滿 5 次

【0036】 (9) 絲之粗糙感

以絲表面平滑為「5」、粗糙感最大者為「1」之 5 階段評價，以評價者 5 人進行評價，以其平均值評價絲之粗糙感。

【0037】 (10) 3D 印表機造形性

使用所得單絲並使用 3D 印表機(FLASHFORGE 公司製，CREATOR PRO)以噴嘴溫度 190 至 240°C 、桌台溫度 50°C 之條件造形 ISO 啞鈴片，根據其結果以下述 3 階段進行評價。

○：可無問題地造形

△：含有氣泡且造形性稍差

x：無法造形

【0038】 (11) 3D 印表機之噴嘴髒汙

以上述(10)3D 印表機造形性之評價所使用之方法重複 ISO 啞鈴片造形 10 次，觀察其間噴嘴之髒汙。根據其結果以下述 3 階段進行評價。

○：10 次造形後髒汙亦未附著於噴嘴。

△：10 次造形後少量髒汙附著於噴嘴。

x：附著於噴嘴之髒汙亦附著於經造形之 ISO 啞鈴片。

【0039】 又，實施例、比較例所使用之各種原料如下。

〔聚乳酸〕

- ・聚乳酸樹脂(NatureWorks 公司製『3001D』，D-乳酸含有量 1.4 莫耳%，MFR10g/10 分鐘)

- ・聚乳酸樹脂(NatureWorks 公司製『4060D』，D-乳酸含有量 10 莫耳%，MFR3.5g/10 分鐘)

〔聚醯胺〕

- ・聚醯胺 6/66/12 共聚物(宇部興產公司製『6434B』，擠出成型用，熔點 188℃)

- ・聚醯胺 6/12 共聚物(宇部興產公司製『7034B』，擠出成型用，熔點 201℃)

- ・聚醯胺 6/66 共聚物(宇部興產公司製『5023B』，擠出成型用，熔點 196℃)

- ・聚醯胺共聚物(UNITIKA 公司製『CX1004』，熔點

210℃)

- 聚醯胺 6(UNITIKA 公司製『A1030BRL』，熔點 225℃)

- 聚醯胺 12(Arkema 公司製『AMNO』，熔點 181℃)

[互溶化劑]

- 接枝共聚物(日油公司製『MODIPER A-4400』，主鏈：EGMA，側鏈：AS)

[充填劑]

- 滑石(竹原化學工業公司製『High-micron-talc HE5』，平均粒徑 1.6 μ m)

- 碳酸鈣(竹原化學工業公司製『SMP-1510T』，最大粒徑 30 μ m)

- 雲母(Repco 公司製『S-200HG』，平均粒徑 55 μ m)

[髒汙防止劑之母料錠粒]

使用雙軸擠出機(池貝公司製，PCM-30)，將聚乳酸(3001D)99 質量份與髒汙防止劑(偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物，DAIKIN 工業公司製『PPA DA-310ST』)1 質量份混合並供給至擠出機。以溫度 200℃、螺桿旋轉速度 120rpm、吐出量 7kg/h 之條件混練並擠出。接著由擠出機前端吐出絲條，於冷卻槽冷卻後以造粒機拉取並切割而獲得髒汙防止劑之母料錠粒(M)。

【0040】 實施例 1

使用雙軸擠出機(池貝公司製，PCM-30，螺桿徑 29mm，L/D30，模徑 3mm，孔數 3)混合聚乳酸(A)90 質量

份、作為聚醯胺共聚物(B)之聚醯胺 6/66/12 共聚物 10 質量份，供給至擠出機。以溫度 215℃、螺桿旋轉速度 120rpm、吐出量 7kg/h 之條件混練並擠出。接著由擠出機前端吐出絲條，於冷卻槽冷卻後以造粒機拉取並切割而獲得樹脂組成物之錠粒。將所得樹脂組成物之錠粒以 65℃×48hr 之條件乾燥使水分率成為 0.01%。

接著將該乾燥樹脂組成物錠粒使用紡絲測試器(Fuji Filter 工業公司製，螺桿徑 30mm，熔融擠出區域 1000mm)，在紡絲溫度 205℃之條件，以獲得之單絲直徑成為 1.75mm 之方式調整吐出量，並由具有單絲孔徑 5mm 之單孔圓剖面之紡絲管口擠出。接著將擠出之單絲浸漬於低於紡絲管口 20cm 下之 50℃冷卻溫水，一邊調整冷卻時間為 1 分鐘一邊拉取，而得單絲(單絲製造方法 A)。

【0041】 實施例 2、18、20 至 27、比較例 1 至 7

將聚乳酸、聚醯胺共聚物、充填劑及互溶化劑之質量份變更為表 1、2 所示並加以混合，除此之外以與實施例 1 相同方式獲得樹脂組成物之錠粒。接著使用所得樹脂組成物之錠粒，並以與實施例 1 相同方式藉由製造方法 A 而獲得單絲。

【0042】 實施例 3 至 4

將混練溫度變更為 210℃，除此之外以與實施例 2 相同方法獲得水分率 0.01%之樹脂組成物錠粒。

實施例 3 中，將該乾燥之樹脂組成物錠粒使用單絲製造裝置(單軸擠出機(日本製鋼所公司製，螺桿徑 60mm，熔

融擠出區域 1200mm))，以紡絲溫度 220℃ 之條件，以獲得單絲直徑成為 1.74mm 之方式調整吐出量，並由具有孔徑 5mm 之單孔圓剖面之紡絲管口擠出。接著將擠出之單絲浸漬於低於紡絲管口 20cm 下之 50℃ 冷卻溫水，一邊調整拉取速度使成為 30m/分鐘一邊拉取，而得單絲。冷卻時間約為 1 分鐘(單絲製造方法 B(延伸倍率 1))。

實施例 4 中連續進行紡絲、延伸。亦即以與實施例 3 相同條件，以獲得單絲之直徑成為 1.75mm 之方式調整吐出量，並由紡絲管口擠出樹脂組成物後進行拉取。冷卻時間約為 1 分鐘。進一步接著在 70℃ 溫浴下延伸 3 倍，再接著以溫度 180℃ 進行熱處理，而得單絲(單絲製造方法 B(延伸倍率 3))。

【0043】 實施例 5 至 17、19、28 至 29

將聚乳酸、聚醯胺共聚物、充填劑及髒汙防止劑之母料之質量份變更為表 1、2 所示並加以混合，除此之外以與實施例 3 相同方式獲得樹脂組成物之錠粒。接著使用所得樹脂組成物之錠粒，以與實施例 3、4 相同方式藉由製造方法 B 而獲得單絲。

【0044】 實施例、比較例所得之樹脂組成物及單絲之評價結果示於表 1、2。

【0045】 [表 1]

樹脂組成物之構成 (份為質量份)										樹脂組成物之特性				單絲之特性						
	聚乳酸 (A)	聚醯胺共聚物 (B)		質量比 (聚乳酸/ 聚醯胺)	充填劑 (C)			髒汗 防止 劑 母料	互溶 化劑	研磨性 相對於聚 乳酸研磨 量之研磨 量	柔軟性		製絲 性	單絲 製造 方法 (延伸 倍率)	直徑 mm	直徑 變化 mm	耐彎 曲性	粗糙 感	3D 印表 機造 形性	噴嘴 髒汗
					滑石	碳酸 鈣	雲母				彎曲 彈性 模數									
												份								
1	90	10	25	90/10	—	—	—	—	—	1.3	3.2	○	A	1.75	0.04	○	4	○	○	
2	75	—		—	—	—	—	—	—	1.5	2.7	○	A	1.74	0.04	○	4	○	○	
3		—		—	—	—	—	—	—	1.5	2.7	○	B(1)	1.74	0.05	○	4	○	○	
4		—		—	—	—	—	—	—	1.5	2.7	○	B(3)	1.75	0.04	◎	5	○	○	
5	67.5	22.5	21.2	75/25	10	—	—	—	—	1.6	2.9	○	B(1)	1.73	0.04	△	3	○	○	
6	63.8	—		—	—	—	—	—	—	1.8	3.0	○	B(1)	1.75	0.07	△	2	○	△	
7	63.8	—		—	—	—	—	—	—	1.7	3.0	○	B(3)	1.74	0.03	◎	4	○	△	
8		75/25		—	15	—	—	—	—	1.6	3.1	○	B(1)	1.74	0.10	△	5	○	△	
9		75/25	—	—	15	—	—	—	1.6	3.1	○	B(1)	1.75	0.07	△	2	○	△		
10	63.8	21.2	聚醯胺 6/66/12 共聚物	75/25	10	5	—	—	—	1.8	3.0	○	B(1)	1.76	0.06	△	5	○	△	
11	63.8	75/25		7.5	7.5	—	—	—	—	1.8	2.8	○	B(1)	1.73	0.06	△	5	○	△	
12	60	—		—	—	—	—	—	—	1.8	2.8	○	B(3)	1.75	0.05	◎	5	○	△	
13		75/25		20	—	—	—	—	—	1.9	3.1	○	B(1)	1.74	0.08	△	2	○	△	
14		75/25	30	—	—	—	—	—	2.0	3.2	○	B(1)	1.74	0.12	△	1	○	△		
15	52.5	17.5	16.25	75/25	30	—	—	—	—	2.0	3.2	○	B(3)	1.74	0.10	◎	3	○	△	
16	48.75	75/25		30	—	—	—	5	—	2.0	3.2	○	B(1)	1.76	0.08	△	1	○	○	
17	50	—		—	—	—	—	—	—	2.0	3.2	○	B(3)	1.75	0.03	◎	3	○	○	
18		50/50		—	—	—	—	—	—	1.6	2.1	○	A	1.75	0.04	○	4	○	○	
19		42.5	50/50	15	—	—	—	—	—	1.8	2.7	○	B(1)	1.74	0.06	△	2	○	△	
20	45	50	70	47/53	—	—	—	—	5	1.5	2.0	○	A	1.75	0.04	○	4	○	○	
21	25	26/74		—	—	—	—	—	5	1.2	1.6	○	A	1.76	0.08	○	4	○	○	

實施例

【0046】 [表 2]

樹脂組成物之構成 (份為質量份)										樹脂組成物之特性				單絲之特性					
聚乳酸 (A)		聚醯胺共聚物 (B)		質量比 (聚乳酸/ 聚醯胺)	充填劑 (C)			攪拌 防止 劑 母料	互溶 化劑	研磨性 相對於聚 乳酸研磨 量之研磨 量	柔軟性 彎曲 彈性 模數	製絲 性	單絲 製造 方法 (延伸 倍率)	直徑	直徑 變化	耐彎 曲性	粗糙 感	3 D 印表 機造 形性	噴嘴 攪拌
					滑石	碳酸 鈣	雲母												
種類	份	種類	份	份			份	份	份	倍	G P a	○	A	mm	mm	○	4	○	○
				75	聚醯胺	25	—	—	—	—	—	1.5	2.8	○	A	1.74	0.04	○	4
22																			
23																			
24																			
25																			
26																			
27																			
28																			
29																			
1																			
2																			
3																			
4																			
5																			
6																			
7																			

【0047】 實施例所得之樹脂組成物係研磨性、柔軟性、製絲性優異，所得之單絲在 3D 印表機中的造形性優異。因此，該等樹脂組成物可適合使用作為熱熔解積層法 3D 印表機之造形材料。

相較於實施例 3 所得未延伸之單絲，使用實施例 3 之樹脂組成物之錠粒並進行 3 倍延伸之實施例 4 之單絲係耐彎曲性提高，且亦改善表面之粗糙感。

實施例 5 至 17、19、23 至 24、28 至 29 之含有充填劑之樹脂組成物不會對製絲性造成不良影響，且亦保持柔軟性。又，所得之單絲在 3D 印表機中的造形性亦優異。又，含有充填劑之樹脂組成物其研磨性進一步提高，且亦保持柔軟性。因此，由含有充填劑之樹脂組成物所得之單絲係可更適合使用作為熱熔解積層法 3D 印表機之造形材料。又，相較於未延伸單絲，實施例 7、12、15、17、29 之 3 倍延伸單絲係耐彎曲性提高，且亦改善表面之粗糙感。又，實施例 16、17 之單絲由於含有髒汙防止劑，故以 3D 印表機造形時噴嘴不會附著髒汙。

【0048】 另一方面，比較例 1 之樹脂組成物由於僅為聚乳酸，故彈性模數高而柔軟性差，又研磨性亦差。

比較例 2 之樹脂組成物由於聚醯胺共聚物之含有量過少，故柔軟性及研磨性差。

比較例 3 之樹脂組成物由於聚醯胺共聚物之含有量過多，故製絲性及研磨性差。

比較例 4 之樹脂組成物由於僅為聚醯胺共聚物，故研

磨性差。

比較例 5 之樹脂組成物由於聚醯胺不含有共聚成分而為聚醯胺 6，故研磨性差，且製絲性差。又，所得之單絲產生直徑變化，無法進入熱熔解積層法 3D 印表機之液化機中供給絲之輥而無法進行造形。

比較例 6 之樹脂組成物由於聚醯胺不含有共聚成分而為聚醯胺 12，故製絲性差，且無法獲得單絲。

比較例 7 之樹脂組成物由於不含有聚醯胺共聚物而僅於聚乳酸中添加充填劑，故製絲性稍差，柔軟性大幅降低且具有較脆性狀，且研磨性未見大幅提高。

【符號說明】

無。

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

樹脂組成物及絲狀成形體

RESIN COMPOSITION AND FILAMENTARY MOLDED
ARTICLE

【中文】

一種樹脂組成物，係熱熔解積層法 3D 印表機之造形材料用樹脂組成物，係含有聚乳酸(A)及聚醯胺共聚物(B)，且聚乳酸(A)及聚醯胺共聚物(B)之質量比(A/B)為 90/10 至 25/75。

【英文】

Provided is a resin composition for a molding material of a thermal melt lamination 3D printer, which contains a polylactic acid (A) and a polyamide copolymer (B), wherein the mass ratio of the polylactic acid (A) to the polyamide copolymer (B) (A/B) is 90/10 to 25/75.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：本案無圖式。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無化學式。

申請專利範圍

1. 一種樹脂組成物，係熱熔解積層法 3D 印表機之造形材料用樹脂組成物，且係含有聚乳酸(A)及聚醯胺共聚物(B)，聚乳酸(A)及聚醯胺共聚物(B)之質量比(A/B)為 90/10 至 25/75。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂組成物，其中，彎曲彈性模數為 1.5 至 3.2GPa，磨耗試驗時之磨耗質量相對於聚乳酸(A)之磨耗質量為 1.2 至 2.0 倍。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之樹脂組成物，其更含有充填劑(C)。
4. 一種絲狀成型體，係熱熔解積層法 3D 印表機之造形材料用成型體，且以申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之樹脂組成物構成，且直徑為 0.2 至 5.0mm。