201615734

(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 201615734 A

(43)公開日： 中華民國 105 (2016) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：104128796 (22)申請日： 中華民國 104 (2015) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl.： *C08L53/00 (2006.01)* *C08G63/06 (2006.01)*
C08G18/48 (2006.01) *D01F8/16 (2006.01)*
B29C67/00 (2006.01)

(30)優先權：2014/09/17 南韓 10-2014-0123892

(71)申請人：ＳＫ化學公司 (南韓) SK CHEMICALS CO., LTD. (KR)
南韓

(72)發明人：金珉瑛 KIM, MIN YOUNG (KR) ；金鍾亮 KIM, JONG RYANG (KR) ；金泰榮 KIM, TAE YOUNG (KR) ；全晟完 JEON, SUNG WAN (KR)

(74)代理人：惲軼群

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 29 頁

(54)名稱

用於３Ｄ列印之聚乳酸樹脂組成物

POLYLACTIC ACID RESIN COMPOSITION FOR 3D PRINTING

(57)摘要

於此提供一種聚乳酸樹脂組成物，其包含一硬節段以及一軟節段，該硬節段包含聚乳酸重覆單元，該軟節段包含聚胺甲酸酯多元醇重覆單元，其中以聚醚為主多元醇重覆單元係經胺甲酸酯鍵結線性連結。由於該組成物具有低熔融溫度，其容許低溫及高速加工，高硬化速率，且對生態環境友善，其對 3D 列印具有效益。

Provided is a polylactic acid resin composition comprising a hard segment comprising a polylactic acid repeat unit and a soft segment comprising a polyurethane polyol repeat unit in which polyether-based polyol repeat units are linearly linked via urethane bonds. Since the composition has a low melting temperature that allows low-temperature and high-speed processing, a high solidification rate, and is eco-friendly, it is useful for 3D printing.

201615734

201615734

發明摘要

※ 申請案號：104128796

※ 申請日：104.09.01

※IPC 分類：C08L53/00(2006.01)
C08G63/06(2006.01)
C08G18/48(2006.01)
D01F8/16(2006.01)
B29C67/00(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於3D列印之聚乳酸樹脂組成物
POLYLACTIC ACID RESIN COMPOSITION FOR 3D PRINTING

【中文】

於此提供一種聚乳酸樹脂組成物，其包含一硬節段以及一軟節段，該硬節段包含聚乳酸重覆單元，該軟節段包含聚胺甲酸酯多元醇重覆單元，其中以聚醚爲主多元醇重覆單元係經胺甲酸酯鍵結線性連結。由於該組成物具有低熔融溫度，其容許低溫及高速加工，高硬化速率，且對生態環境友善，其對3D列印具有效益。

【英文】

Provided is a polylactic acid resin composition comprising a hard segment comprising a polylactic acid repeat unit and a soft segment comprising a polyurethane polyol repeat unit in which polyether-based polyol repeat units are linearly linked via urethane bonds. Since the composition has a low melting temperature that allows low-temperature and high-speed processing, a high solidification rate, and is eco-friendly, it is useful for 3D printing.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（　　）圖。(無)

【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】：

(無)

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）

用於3D列印之聚乳酸樹脂組成物

POLYLACTIC ACID RESIN COMPOSITION FOR 3D PRINTING

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係與供三維度(3D)列印有關的聚乳酸樹脂組成物，其不僅有較習用聚乳酸樹脂組成物爲低的熔融溫度，藉此承受低溫及高速加工處理，但亦有高硬化速率及對生態環境友善特性。

【先前技術】

發明背景

[0002]相較於習用的二維度(2D)(亦即平面)列印技術在紙張或物件表面繪印圖像，三維度(3D)列印意指一形成立體物件的方法。於3D列印中，一物件係經由電腦輔助設計(CAD)，藉由列印一供作構建該物件原料之油墨呈一所欲形狀而製造。3D列印主要被用以提昇原型的製備技術，以縮短如此之原型的製備所需的時間和費用。因此，3D列印可被使用於不同的領域，諸如個人製品、醫學製品、汽車零件、建築製品，或其類似物。

[0003]3D列印可分類爲以雷射爲基礎之方法，諸如 光固化快速成形(SLA)、選擇性雷射燒結(SLS)，及UV噴墨模式，以及非以雷射爲基礎之方法，諸如穿流發展平面(TDP)、

熱熔擠製成型(FDM)等等。

[0004]供用於藉由3D列印製造一物件之3D列印材料變化多，可包括，例如熱塑性塑膠、金屬、紙、尼龍、橡皮、樹脂、木材、砂、陶瓷，或其類似物。FDM爲最被廣泛使用的3D列印方法，其中該熱塑性樹脂被熔融及擠製以形成一物件。經常被使用於FDM方法中的原料可包括，列如，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯樹脂(ABS)、聚乳酸(PLA)，或其類似物。

[0005]作爲主要材料，ABS爲一具有諸如韌度之良好機械性質的工程塑膠，且可被應用於不同的3D列印範疇。然而，其亦涉有劣勢，即其具高熔融溫度、易於在加工過程中於狀上變形(如：收縮)，以及產生有害氣體；因此，其不適於在辦公室或工作室中操作。

[0006]近來，由於PLA於其加工時不具毒性，具有相對低的熔融溫度而容許低溫加工，以及其係衍生自生質材料而使得最終產物亦係對生態環境友善可生物降解，PLA於供作3D列印材料方面引起關注。再者，相較於烯烴樹脂，PLA樹脂於冷卻時收縮少，且於完成染色後爲透明的。雖然存有上述益處，其硬化緩慢，且因其低玻璃化轉變溫度(Tg)與低結晶度而易熱變形。因其具有約5%或是更少的延長率，其可撓性差且易於破裂。此外，該PLA樹脂可能具有不足的機械性質，諸如衝擊強度及韌度。爲了克服此等如上所述之短處，PLA樹脂可能需要依所欲進行改質。

[0007]已嚐試藉由添加塑化劑或是鏈延長劑至習用

PLA，或藉之與橡膠組份摻合，以使習用PLA具可撓性，以及藉由添加不同的強化劑至習用PLA，以強化諸如衝擊強度及韌性之物理性質(請參中國專利早期公開案103146164、103467950，以及103087489)。然而，對於進一步改良在PLA樹脂加工處理時所需之硬化速率，以及最終產品的可撓性仍有需求。

[0008]本發明已研究提供一於3D列印有用的聚乳酸樹脂組成物，其具有改良的可撓性及熱特性。因此，提供一與可撓性組份共聚合的PLA樹脂。

【發明內容】

發明概要

[0009]因此，本發明之目的在提供一於3D列印有用的聚乳酸樹脂組成物，其可經歷一低溫及高速加工處理，並具有改良的可撓性及熱特性。

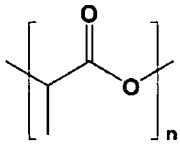
[0010]本發明之另一目地在提供一於3D列印有用的聚乳酸樹脂絲狀纖維，其包含該聚乳酸樹脂組成物。

[0011]本發明之另一目地在提供一使用該聚乳酸樹脂3D列印方法。

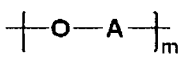
[0012]根據本發明之一實施態樣，於此提供一用於3D列印的聚乳酸樹脂組成物，其包含(a)一硬節段，該硬節段包含以化學式1代表之聚乳酸重覆單元；以及(b)一軟節段，該軟節段包含聚胺甲酸酯多元醇重覆單元，其中以聚醚爲主多元醇重覆單元由化學式2所代表，經由胺甲酸酯鍵結線性地連結，

其中該組成物具有一170℃或更低的熔融溫度，55℃或更低的玻璃化轉變溫度，50,000或是更高的數均分子量，以及於200℃及剪切速率100 s^{-1}量測時爲1,000 Pa·s或是更低的黏度：

[化學式1]



[化學式2]



其中n於化學式1中爲一落於700至5,000範圍間之整數；及，於化學式2中，A爲一具有2至5個碳原子之直鏈或是支鏈伸烷基，以及m爲一落於10至100範圍間之整數。

[0013]根據本發明之另一實施態樣，提供一用於3D列印的PLA絲狀纖維，其包含該聚乳酸樹脂組成物。

[0014]根據本發明之另一實施態樣，提供一使用該聚乳酸樹脂組成物的3D列印方法。

[0015]如本發明之聚乳酸樹脂組成物，不僅具有對生態環境友善之特性，相較於習用的聚乳酸樹脂，亦具有低熔融溫度與低黏度，因此可容許於低溫下高速加工處理。此外，多虧其高結晶速率，於列印時該組成物可快速地硬化。因而，本發明顯著地改良了3D列印的加工性與工作環境。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

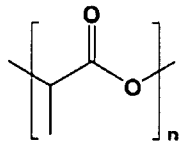
較佳實施例之詳細說明

[0016]於此，將更詳細說明本發明。

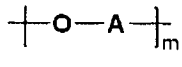
[0017]根據本發明之用於3D列印的聚乳酸樹脂組成物其包含(a)一硬節段，該硬節段包含以化學式1代表之聚乳酸重覆單元；以及(b)一軟節段，該軟節段包含聚胺甲酸酯多元醇重覆單元，其中以聚醚爲主多元醇重覆單元由化學式2所代表，經由胺甲酸酯鍵結線性地連結，

其中該組成物具有一170℃或更低的熔融溫度，55℃或更低的玻璃化轉變溫度，50,000或是更高的數均分子量，以及於200℃及剪切速率100 s^{-1}量測時爲1,000 Pa·s或是更低的黏度：

[化學式1]



[化學式2]



其中n於化學式1中爲一落於700至5,000範圍間之整數；及，於化學式2中，A爲一具有2至5個碳原子之直鏈或是支鏈伸烷基，以及m爲一落於10至100範圍間之整數。

[0018]於根據本發明之聚乳酸樹脂組成物中，該構成於硬節段中之以化學式1所代表的聚乳酸重覆單元，可藉相關技術領域中廣爲人知的習用聚乳酸同元聚合物製備方法製得。聚例言之，上述重覆單元可分別藉由自L-乳酸或是D-乳酸製備L-乳酸交酯或是D-乳酸交酯，環二聚物，並接續

以執行L-乳酸交酯或是D-乳酸交酯之開環聚合，或是藉由L-乳酸或是D-乳酸的多縮合作用而獲得。於此之中，該開環聚合較佳爲以較高程度聚合之聚乳酸重覆單元。再者，該聚乳酸重覆單元可藉由以某一比例共聚合L-乳酸交酯及D-乳酸交酯而形成，以使得該共聚物爲非晶性。爲了進一步強化該聚乳酸樹脂組成物熱抗性，無論如何，該聚乳酸重覆單元較佳係藉由同質聚合L-乳酸交酯或D-乳酸交酯之任一而製備。

[0019]該構成於軟節段中的聚胺甲酸酯多元醇重覆單元具有一結構，其中該以化學式2代表之聚醚爲主多元醇重覆單元係經由胺甲酸酯鍵結(-C(=O)-NH-)線性地連接。詳言之，該以聚醚爲主多元醇重覆單元意指一藉由開環(共)聚合如環氧烷之單體，或是構成該聚合物之重覆單元形成的聚合物。該以聚醚爲主多元醇重覆單元可具有羥基於其末端。該以聚醚爲主多元醇重覆單元之末端羥基可與二異氰酸酯化合物反應而形成胺甲酸酯鍵結，並且該以聚醚爲主多元醇重覆單元，可經由該等胺甲酸酯鍵結線性地連結而形成聚胺甲酸酯多元醇重覆單元。

[0020]由於如本發明之聚乳酸樹脂組成物包含該聚胺甲酸酯多元醇重覆單元作爲軟節段，相較於習用的聚乳酸樹脂，其可具有較低的熔融溫度(Tm)及較低的玻璃化轉變溫度(Tg)，以及高可撓性和高結晶速率。

[0021]該以聚醚爲主多元醇重覆單元可爲一聚醚多元醇(共)聚物，其可藉由諸如一或多環氧烷單體，或是構成該

聚合物之重覆單元之開環(共)聚合作用而製備。環氧烷之實例包括環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、四氫呋喃，及其類似物。示例性的由環氧烷所製備之以聚醚爲主多元醇重覆單元係選自由下述所構成群組之至少一者：聚乙二醇(PEG)重覆單元、聚(1,2-丙二醇)重覆單元、聚(1,3-丙二醇)重覆單元、聚四亞甲基二醇重覆單元、聚丁二醇重覆單元、由環氧丙烷與四氫呋喃共聚合而成之多元醇重覆單元、由環氧乙烷與四氫呋喃共聚合而成之多元醇重覆單元，以及由環氧乙烷與環氧丙烷共聚合而成之多元醇重覆單元。爲賦與可撓性至一聚乳酸樹脂，且鑒於對聚乳酸重覆單元之親和性與濕氣涵納能力，聚(1,3-丙二醇)重覆單元、聚四亞甲基二醇重覆單元較佳被供作以聚醚爲主多元醇重覆單元。再者，該以聚醚爲主多元醇重覆單元可具有400至9,000，較佳爲1,000至3,000之數均分子量。

[0022]該二異氰酸酯化合物，其與以聚醚爲主多元醇重覆單元之末端羥基反應以形成一胺甲酸酯，可爲任何具有兩個異氰酸酯基團於其分子中之化合物。舉例言之，該二異氰酸酯化合物係選自由下述化合物所構成群組之至少一者：1,6-六亞甲基二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、1,3-二甲苯二異氰酸酯、1,4-二甲苯二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、m-伸苯基二異氰酸酯、p-伸苯基二異氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯、4,4'-亞聯苯基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯，以及氫化二苯甲烷二異氰酸酯。除此之外，其它各種於本案所屬技

術領域中廣爲人知的二異氰酸酯可供使用，而無特定限制。爲了賦與聚乳酸樹脂可撓性，1,6-六亞甲基二異氰酸酯較佳。

[0023]同時，根據本發明之一個實施態樣，該聚乳酸樹脂組成物可包含一嵌段共聚物，其係由該硬節段與該軟節段共聚合製備而得。詳言之，該嵌段共聚物可具有一結構，於其中在硬節段中的聚乳酸重覆單元連接至在軟節段中的聚胺甲酸酯多元醇重覆單元。更詳言之，聚乳酸重覆單元的末段羧基可經由一酯鍵結，與聚胺甲酸酯多元醇重覆單元的末端烴基連接。舉例言之，該嵌段共聚物的化學結構可由通式1代表：

[通式1]

聚乳酸重覆單元(L) – 酯 – 聚胺甲酸酯多元醇重覆單元(E-U-E-U-E) – 酯 – 聚乳酸重覆單元 (L)

其中E代表以聚醚爲主多元醇重覆單元，

U代表胺甲酸酯鍵結，以及

酯代表酯鍵結。

[0024]所有被涵括於聚乳酸樹脂組成物中之聚乳酸重覆單元，並非必須與聚胺甲酸酯多元醇重覆單元連接以形成嵌段共聚物；取而代之地是，至少某些聚乳酸重覆單元可維持爲一聚乳酸同元聚合物，而不連接至聚胺甲酸酯多元醇重覆單元。於此情況中，該聚乳酸樹脂組成物可呈混合物之形式來提供，該混合物包括該嵌段共聚物及該未與聚胺甲酸酯多元醇重覆單元連接之聚乳酸重覆單元，亦即，

爲聚乳酸同元聚合物。

[0025]此外，以總重量爲基礎(亦即，該嵌段共聚物之重量，或是，若該乳酸同元聚合物選擇性地存在，此同元聚合物與該嵌段共聚物之重量總和)，本發明之聚乳酸樹脂組成物可包含約65至95重量%('wt.%')之硬節段，以及約5至35wt.% 之軟節段。較佳地，該聚乳酸樹脂組成物可包含(i)約80至95wt.%之硬節段以及約5至20wt.%之軟節段；(ii)約82 wt.%至92 wt.%之硬節段以及約8至18wt.%之軟節段；或是(iii)約85至90 wt.%之硬節段及約10至15wt.% 之軟節段。

[0026]若是軟節段含量爲35wt.%或是更少，含有高分子量之聚乳酸樹脂可被提供，其可產製一具有良好的諸如強度之機械性質的製品。此外，若是軟節段含量爲5wt.%或是更少，聚乳酸樹脂及由之製備的聚乳酸樹脂可較佳地具有改良的可撓性。特別是，於此情形中，該聚乳酸樹脂具有可如所欲的玻璃化轉變溫度，藉之強化由其製備的製品的可撓性。此外，因爲於該軟節段中的聚胺甲酸酯多元醇重覆單元適切地供作一起始劑，該聚合轉換可被改良，且該聚乳酸樹脂可具有高分子量。

[0027]同時，本發明之聚乳酸樹脂組成物可進一步包含任何不同的添加劑，其係選自由下述構成的群組：抗氧化劑、強化劑，以及其組合。

[0028]舉例言之，該聚乳酸樹脂組成物可進一步包含抗氧化劑(或是安定劑)以避免該軟節段於製造過程中氧化或

是熱分解。該抗氧化劑可爲選自由下述所構成群組中之至少一者：受阻型酚抗氧化劑、胺抗氧化劑、硫抗氧化劑、亞磷酸鹽抗氧化劑。此等抗氧化劑於相關技術領域中係廣爲人知。於本發明中日所使用的抗氧化劑，相對於用以形成聚乳酸樹脂組成物之重覆單元的單體的總重量，係以100至3,000 ppmw之量存在。

[0029]該聚乳酸樹脂組成物可進一步包含強化劑以改良其抗結塊性質或其類似物。該強化劑的實例可包括選自由下述組成群組之至少一者：氧化矽、膠質氧化矽、氧化鋁、氧化鋁溶膠、滑石、雲母，以及碳酸鈣。該強化劑的特定種類或是購買管道對熟悉相關技術領域人士而言係易於知悉的。

[0030]再者，該聚乳酸樹脂組成物可進一步包含任何其它供用於3D列印的添加劑，例如，塑化劑、UV安定劑、抗著色劑、墊拋光劑、除臭劑、阻燃劑、耐候劑、抗靜電劑、脫模劑、抗氧化劑、離子交換劑、著色色料、無機或有機顆粒，或其類似物，以及不會有不利影響的組成物。該添加劑的特定種類或是購買管道對熟悉相關技術領域人士而言係易於知悉的。

[0031]塑化劑的實例可包括以苯二甲酸酯爲主的塑化劑，諸如酞酸二乙酯、酞酸二辛酯、酞酸二辛酯，以及其類似物；以脂族二元酸酯爲主之塑化劑，諸如已二酸二-1-丁酯、已二酸二-n-辛酯、癸二酸二丁酯、壬二酸二-2-乙基已酯，及其類似物；以磷酸酯爲主之塑化劑，諸如磷酸二

苯-2-乙基已酯、磷酸二苯辛酯，及其類似物；以多羥基碳酸酯爲主之塑化劑，諸如乙醯檸檬酸三丁酯、乙醯檸檬酸三-2-乙基已酯、檸檬酸三丁酯，及其類似物；以脂肪酸酯爲主之塑化劑，諸如蓖麻油甲基乙醯酯、硬脂酸戊酯，及其類似物；以多元醇酯爲主之塑化劑，諸如三醋酸甘油酯，其及類似物；以及以環氧爲主之塑化劑，諸如環氧大豆油、亞麻仁油脂肪酸之環氧化丁基酯、環氧硬脂酸辛酯，及其類似物。

[0032]著色色料的實例可包括無機色料，諸如碳黑、氧化鈦、氧化鋅、氧化鐵，及其類似物；以及有機色料，諸如，花青素、磷、醌、迫位酮、異吲哚酮，以及硫靛。

[0033]無機或有機顆粒的實例包括聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、矽，及其類似物。

[0034]如本發明之聚乳酸樹脂組成物，舉例言之，涵括於其中的嵌段共聚物可具有50,000或是更高的數均分子量(Mn)，較佳地約50,000至200,000，以及更佳地約50,000至150,000。

[0035]此外，該聚乳酸樹脂組成物可具有約100,000至500,000之重均分子量，以及較佳地約100,000至320,000。如此分子量可於聚乳酸樹脂組成物的加工性能與機械性質上有影響。

[0036]若是該分子量過小(例如Mw少於100,000)，於諸如3D列印擠塑的熔融加工處理中，該組成物之熔融黏度可能會太低，造成組成物加工性能及組成物諸如強度之機械

性質的惡化。相反的，若是分子量過大(例如Mw大於500,000)，該組成物於熔融加工處理中的熔融黏度可能會過高，從而明顯地降低該加工處理的生產力。

[0037]如本發明之聚乳酸樹脂組成物，舉例言之，涵括於其中之嵌段共聚物可具有一以重均分子量(Mw)與數均分子量(Mn)之比例(Mw/Mn)界定的分子量分佈，其範圍落於約1.60至2.30之間，且較佳地由約1.80至2.20。

[0038]由於該聚乳酸樹脂組成物具有一分子量分佈落於上述範圍之中，其於諸如擠塑之熔融加工處理可具有適當的熔融溫度與熔融性質，對於3D列印製品產生優異的可擠塑性及加工性能。此外，由該聚乳酸樹脂組成物製備之製品可具有優異的機械性質，例如高強度。另一方面，若是該分子量分佈過窄，於供擠塑或類似之加工處理溫度時，該組成物的熔融黏性會極度地高，從而在形成一3D列印製品時產生問題。相反地，若是該分子量分佈過寬，該機械性質可能會削弱，或是其熔融性質會惡化，亦即，產生非常低的黏度。結果，其可能難以3D列印一製品，或是該3D列印製品的質量差劣。

[0039]此外，如本發明之聚乳酸樹脂組成物可具有約170℃或更低的熔融溫度(Tm)，較佳地約145至170℃，以及更佳地約150至170℃。

[0040]相較於習用的聚乳酸樹脂，若是該熔融溫度落於上述範圍內，該聚乳酸樹脂組成物得以一適切的熔融黏度在低溫下經歷諸如擠塑之熔融加工處理，藉以強化其形成

製品的加工性能。

[0041]此外，本發明之聚乳酸樹脂組成物可具有55℃或更低的玻璃化轉變溫度(Tg)，較佳地，約25至55℃，以及更佳地約35至55℃。

[0042]相較於習用的聚乳酸樹脂，因爲本發明之聚乳酸樹脂組成物具有落於上述範圍內的熔融溫度及玻璃化轉變溫度，其得以在用於3D列印的低溫下經歷熔融加工處理。除此之外，其可承受高速加工處理。此外，該樹脂之最適可撓性強化其結晶速率，提昇結晶溫度(Tc)範圍由約85至110℃，此並未在習用聚乳酸樹脂熱分析中被觀察到。因此，該樹脂組成物可被快速地硬化，從而大幅改良3D列印速度。於此點上，已注意到由於聚合物鏈的移動性問題，習用聚乳酸樹脂不會快速結晶。相反的，於本發明之聚乳酸樹脂組成物中，該涵括於共聚物中的軟節段穩固該聚合物鏈的移動性，從而加速該組成物的結晶化。

[0043]於滿足上述玻璃化轉變溫度需求之聚乳酸樹脂組成物製備過程中，適切地控制該以聚醚爲主多元醇聚合物的分子量，或是形成軟節段的該具有聚胺甲酸酯多元醇重覆單元的量，亦是相當重要的。此外，藉由調整L-乳酸交酯或D-乳酸交酯，乳酸交酯之光學異構物，至例如約98%或更高，較佳約99%或更高，更加約99.5%或更高，以製備滿足上述玻璃化轉變溫度及熔融溫度是有可能的。

[0044]如本發明之聚乳酸樹脂組成物，當於200℃之溫度與100 s^{-1}之剪變溫度下量測時，可具有1,000 Pa·s 或更少

之黏度，較佳地50至900 Pa·s，以及更佳地80至850 Pa·s。相較於習用聚乳酸樹脂，如此之低黏度特性可容許一低溫及高速之供3D列印用的加工處理，同時改善加工性能及生產力。

[0045] 同時，如本發明之聚乳酸樹脂組成物爲對生態環境友善，因爲其可具有一以生質爲主的有機碳含量(% Cbio)，以方程式1表示，爲約60%或更高，約70%或更高，約80%或更高，約85%或更高，約90%或更高，或約95%或更高。

[方程式 1]

% Cbio = [於聚乳酸樹脂中14C同位素對12C同位素之重量比]/[於以生質爲主之標準材料中14C同位素對12C同位素之重量比] x 100

[0046] 根據方程式1之以生質爲主之有機碳含量可以根據ASTM D6866標準之程序被量測。

[0047] 於此之後，將更詳細地說明根據本發明之用於3D列印的聚乳酸樹脂組成物的製備方法。

[0048] 首先，具有以聚醚爲主多元醇重覆單元之(共)聚物係藉由開環(共)聚合至少一諸如環氧烷之單體而形成。此可以根據任何習用的用以製備以聚醚爲主多元醇(共)聚合物方法來執行。

[0049] 接下來，該具有以聚醚爲主多元醇重覆單元之(共)聚合物，二異氰酸酯化合物，以及胺甲酸酯反應催化劑被裝填至一反應器中，接下來藉由加熱及攪拌該混合物以進行胺甲酸酯反應。於此反應中，於該二異氰酸酯化合物

中的兩個異氰酸基之每一者，與位於該(共)聚物中之末端羥基相連接以形成胺甲酸酯鍵結。結果，可形成具有聚胺甲酸酯多元醇重覆單元之(共)聚合物，其中該以聚醚爲主多元醇重覆單元經由胺甲酸酯鍵結被線性地連結，且供作聚乳酸樹脂組成物中的軟節段。於此情形中，該聚胺甲酸酯多元醇(共)聚合物可呈現E-U-E-U-E之形式，其中該以聚醚爲主多元醇重覆單元(E)經由胺甲酸酯鍵結(U)，與該以聚醚爲主多元醇重覆單元在兩個末端線性地連結。

[0050]該環氧烷及由之製備的以聚醚爲主多元醇重覆單元可衍生自諸如植物來源之生質材料。因此，該聚胺甲酸酯多元醇(共)聚合物可具有以生質爲基礎之有機碳含量(% Cbio)約60%或更高，及較佳地70%或更高。

[0051]該胺甲酸酯反應可於傳統錫催化劑，例如2-乙基己酸亞錫(或是辛酸亞錫)、二月桂酸二丁錫、二月桂酸二辛錫存在的情況下進行。此外，該胺甲酸酯反應可於用以製備聚胺甲酸酯樹脂之典型反應條件下進行。舉例言之，二異氰酸酯化合物與以聚醚爲主多元醇(共)聚合物可經混合於一氮大氣中，接下來引入胺甲酸酯反應催化劑至該混合物中，以於70至80℃之反應溫度進行反應歷時1至5小時，藉以製備具有聚胺甲酸酯多元醇重覆單元的(共)聚合物。

[0052]同時，該乳酸交酯之開環聚合可於金屬催化劑，包括諸如：鹼土金屬、稀土金屬、過渡金屬、鋁、鍺、錫、銻等等存在的情況下進行。詳言之，如此之金屬催化劑可呈上述金屬之羧酸鹽、烷氧鹽、鹵化物、氧化物、碳酸鹽

之形式。較佳的金屬催化劑可爲2-乙基己酸亞錫、四異丙醇鈦、三異丙醇鋁等等。此外，抗氧化劑可與此催化劑一同使用以產製具備降低的黃化及優異外觀的聚乳酸樹脂組成物。

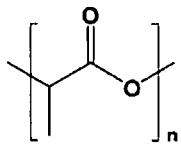
[0053]此外，經由乳酸交酯之開環聚合反應之聚乳酸重覆單元形成，可於胺甲酸酯反應已經執行之同一反應器中接續執行。亦即，聚醚多元醇聚合物與二異氰酸酯化合物承受一胺甲酸酯阻拒以產生一具有聚胺甲酸酯多元醇重覆單元之聚合物，並且諸如乳酸交酯之單體及催化劑可隨續被添加至相同反應器中以產製聚乳酸重覆單元。結果，該具有聚胺甲酸酯多元醇重覆單元之聚合物可作爲一起始劑，其容許以高產量及高生產力連續地製造聚乳酸重覆單元及聚乳酸樹脂。

[0054]如上所製備之聚乳酸樹脂組成物包含結合有特定的硬節段以及軟節段的嵌段共聚物；因此，其係生物可降解的，其可歸因至該聚乳酸樹脂，然而具有增強的可撓性。又及，該樹脂組成物顯示降低的軟節段逸出，其與可撓性有關。相較於習用聚乳酸樹脂，該涵括於樹脂組成物中的軟節段可容許該組成物於高效率下低溫加工處理。又及，該組成物因其改良的硬化速率有助於高結晶速率，可經歷高速加工處理，並改良3D列印的加工性能。

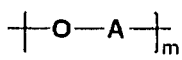
[0055]根據本發明，提供使用聚乳酸樹脂組成物之3D列印方法，該聚乳酸樹脂組成物其包含(a)一硬節段，該硬節段包含以化學式1代表之聚乳酸重覆單元；以及(b)一軟節

段，該軟節段包含聚胺甲酸酯多元醇重覆單元，其中以聚醚爲主多元醇重覆單元由化學式2所代表，經由胺甲酸酯鍵結線性地連結，其中該組成物具有一170℃或更低的熔融溫度，55℃或更低的玻璃化轉變溫度，50,000或是更高的數均分子量，以及於200℃及剪切速率100 s^{-1}量測時爲1,000 Pa·s或是更低的黏度：

[化學式1]



[化學式2]



其中n於化學式1中爲一落於700至5,000範圍間之整數；及，於化學式2中，A爲一具有2至5個碳原子之直鏈或是支鏈伸烷基，以及m爲一落於10至100範圍間之整數。

[0056]此外，根據本發明，提供用於3D列印的PLA絲狀纖維，其包含該聚乳酸樹脂組成物。

[0057]該用於3D列印的PLA絲狀纖維可藉由於降低的壓力下乾燥該聚乳酸樹脂組成物，接續根據習用的製備絲狀纖維方法擠塑該聚乳酸樹脂組成物而被製造。

[0058]根據一實施態樣，本發明之聚乳酸樹脂組成物係於降低的壓力下乾燥，與無機填料及諸如抗氧化劑之添加劑混合，而後於190至220℃之溫度熔融擠塑成爲股線。於此所使用的擠塑機可爲單螺擠塑機或是雙螺擠塑機，其配備有諸如輥磨機、捏合機、班布里混合機等各種混合裝置

中之任一者。此後，該經擠塑股線通過水浴被冷卻並沿一線軸捲繞至一定重量，以供作用於3D列印的PLA絲狀纖維。該絲狀纖維之直徑可隨3D列印的型態而有不同，但可一般落於1.75 mm至3 mm之範圍間。

[0059]由於本發明之聚乳酸樹脂組成物及絲狀纖維包含有相同的構成特定硬節段及軟節段，其可具有所欲的玻璃化轉變溫度及所欲的熔融溫度，藉此具有可供用於3D列印之最適的可撓性與與剛性。除此之外，其可具有改良的熔融加工性能與熱抗性。據此，本發明之聚乳酸樹脂組成物特別地適用於3D列印。此外，由於本發明之聚乳酸樹脂組成物及包含其之絲狀纖維可具有高以生質爲主之有機碳含量，其係生物可降解且因而對生態環境友善。

[實例]

[0060]於此之後，本發明將以隨續實例詳加說明。然而，此等實例僅供用以闡述本發明，而非侷限本發明之範圍。

物理性質之界定與量測

[0061]於隨續的實例中，物理性質如後述地界定與量測。

[0062](1) Mw及Mn(g/mol)，以及分子量分佈(Mw/Mn)：量測係藉由將聚乳酸樹脂組成物以0.25 wt.%之濃度溶於三氯甲烷中，使用聚苯乙烯作爲標準材料經受凝膠滲透層析法(Viscotek TDA 305, 管柱：Shodex LF804 x 2ea)進行。分子量分佈(MWD)由所量測之Mw及Mn計算。

[0063](2)玻璃化轉變溫度(Tg)、熔融溫度(Tm)，以及結

晶溫度(Tc)係使用示差掃描熱量分析儀(DSC, TA Instruments)進行量測，其中樣品以20℃/min之速率由30℃被加熱至250℃，以20℃/min 或是5℃/min之速率冷卻至0℃，並且接下來以10℃/min之速率再加熱至250℃。

- Tg (℃)：由接近吸收曲線之基線的中位數值及各切線決定。

- Tm (℃)：由結晶熔融吸熱峰的最大數值決定。

- Tc (℃)：由結晶熔融放熱峰的最大數值決定。於此，在樣品以一恆速冷卻時之放熱溫度經量測作爲一熔融結晶溫度結晶溫度 (Tmc)，以及在淬火樣品以恆溫加熱時之放熱溫度經量測作爲一冷結晶溫度(Tcc)。

[0064](3)聚胺甲酸酯多元醇重覆單元(wt.%)含量：使用600MHz核磁共振(NMR)光譜儀對各個聚乳酸樹脂組成物進行量測。

[0065](4)黏度(Pa·s)：使用一流變儀(Anton Paar)於200℃之溫度及100 s^{-1}剪變速率進行量測。

[0066](5)有機碳含量：根據ASTM D6866進行量測。

實例及比較實例中所使用的原料：

[0067](1) 以聚醚爲主多元醇重覆單元

- PPDO 2.4：聚(1,3-丙二醇)；數均分子量2,400

- PPG：聚丙二醇；數均分子量2,000

(2) 二異氰酸酯化合物

- HDI：1,6-六亞甲基二異氰酸酯

(3) 乳酸交酯單體

- L-乳酸交酯或D-乳酸交酯：由Purac Co.製造，光學純度99.5%或是更高

(4) 抗氧化劑或其類似物

- U626：雙(2,4-二-t-丁苯基)二亞磷酸季戊四醇酯

- I-1076：苯丙酸十八基3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基酯

實例1至4：聚乳酸樹脂組成物(樹脂A至D)之製備

[0068]如表1中所示反應物及催化劑經裝填於8L之反應器中，該反應器裝配有氮氣入口，攪拌子，催化劑入口，殼管式冷凝器，以及真空系統。相對於反應物總重量，添加作爲催化劑之二月桂酸二丁基錫於130 ppmw之濃度。

[0069]於氮大氣下，胺甲酸酯反應於70℃之反應溫度進行歷時2小時。之後，加入4 kg L-(或D-)乳酸交酯，隨後以氮氣吹氣沖洗五次。於此之後，藉由將溫度提升至150℃使L-(或D-)乳酸交酯完全熔解，以及相對於反應物總重量，於500 mL甲苯中以120 ppmw稀釋2-乙基己酸亞錫，將之饋入該反應器的催化劑入口。

[0070]於1kg之氮壓力，反應於185℃進行歷時2小時，並經由催化劑入口添加200 ppmw磷酸，隨後混合15分鐘以鈍化該殘餘的催化劑。接下來，施用真空直到壓力到達0.5托以移除未反應的L-(或D-)乳酸交酯 (約爲起始裝填量的5wt.%)。因此所得之該樹脂組成物的Tm、Tg、Tc，及黏度經量測並顯示於表1中。

實例5及6：聚乳酸混合樹脂組成物(樹脂E及F)之製備

[0071]由實例1及3所製備之各個聚乳酸樹脂組成物(樹脂A及C)於1托80℃之降低壓力下乾燥歷時6小時。一滑石有機填料(SP 3000, Dawon Chemical) 以10 wt.%之濃度被加入該聚乳酸樹脂組成物中，於實例1及實例3中所使用的100 ppm抗氧化劑亦被加入其中，隨後於一超混合機混合該組成物。該組成物接下來經由一具有19 mm直徑之雙螺擠塑機於190至220℃被擠塑爲股線。該經擠塑之股線於水浴中冷卻並於造粒機中被切成小片。該小片於一除濕乾燥機或是熱空氣乾燥機於80℃乾燥歷時4小時。因此所得之該樹脂組成物的Tm、Tg、Tc，及黏度經量測並顯示於表1中。

比較實例1：聚乳酸樹脂化合物(樹脂G)之製備

[0072]於表1中所指之1-十二醇、L-乳酸交酯，以及抗氧化劑經裝填於8L之反應器中，該反應器裝配有氮氣入口，攪拌子，催化劑入口，殼管式冷凝器，以及真空系統，隨後以氮氣吹氣沖洗五次。於此之後，藉由將溫度提升至150℃使L-(或D-)乳酸交酯完全熔解，以及相對於反應物總重量，於500 mL甲苯中以120 ppmw稀釋2-乙基己酸亞錫，將之饋入該反應器的催化劑入口。

[0073] 於1kg之氮壓力，反應於185℃進行歷時2小時，並經由催化劑入口添加200 ppmw磷酸，隨後混合15分鐘以鈍化該殘餘的催化劑。接下來，施用真空直到壓力到達0.5托以移除未反應的L-(或D-)乳酸交酯。因此所得之該樹脂組成物的Tm、Tg、Tc，及黏度經量測並顯示於表1中。

[表1]

	實例 1	實例2	實例3	實例 4	實例5	實例6	比較實例

							1
		樹脂 A	樹脂 B	樹脂 C	樹脂 D	樹脂 E	樹脂 F	樹脂 G
L-乳酸交酯 (g)		4000			4000			4000
D-乳酸交酯 (g)			4000	4000				
PPDO 2.4 (g)		419	942					
PPG (g)				414	931			
HDI (g)		24.7	57.4	30.3	68.1			
1-十二醇(g)								11
聚胺甲酸酯多元醇重覆單元 (wt%)		10%	20%	10%	20%			0%
U626 (g)		2	2	2	2	4	4	2
I-1076 (g)		2	2	2	2			2
所使用樹脂						樹脂 A	樹脂C	
樹脂使用量 (g)						3600	3600	
滑石 (g)						400	400	
Mn (×1000, g/mol)		87	85	98	93	85	95	126
Mw (×1000, g/mol)		190	180	215	205	185	208	256
MWD		2.18	2.12	2.19	2.20	2.18	2.19	2.03
有機碳含量 (%)		98.2	98.2	88.5	79.8	80.5	80.3	98.8
Tg (℃)		43	38	43	35	42	43	65
Tm (℃)		166	163	165	160	167	168	179
Tc (℃)	Tcc	91	93	103	105	-	-	未量測
	Tmc	-	-	-	-	110	107	
黏度 (Pa.s)		602	598	87.7	85.4	834	829	1150

[0074]如於表1中所示者，由實例1至6所製備之各聚乳酸樹脂組成物重均分子量爲100,000至300,000，Tg爲35至50℃，Tm爲160至170℃，以及Tc爲80至110℃。於另一方面，以比較實例1製備之習用的聚乳酸樹脂組成物有相當高的Tm 179℃及相當高的Tg 65℃，但沒有Tc被量測到。

[0075]無論是否能觀察到PLA樹脂之Tc，以及若是有觀察到其數值爲何，可供作一評估結晶速率的標準。若是結晶速率高，結晶有可能在冷卻或是加熱時發生，如此可觀察到Tmc或是Tcc。以20℃/min之速率冷卻而後加熱的結果，在由實例1至4所製備之樹脂組成物中可觀察到Tcc，在由實

例5至6所製備之樹脂組成物中可觀察到Tmc。此外，當冷卻速率改爲5℃/min時，在由實例1所製備之樹脂組成物中仍可觀察到Tmc峰值(112.5℃)。相反地，於DSC分析中，由比較實例1所製備之樹脂組成物，因其低結晶速率，無法觀察到Tc峰值。

[0076]由上述內容已經確認，相較於習用的聚乳酸樹脂，本發明之聚乳酸樹脂組成物具有高結晶速率及低Tm值，使其可在180至200℃歷經擠塑。習用聚乳酸樹脂因爲聚合物鏈的問題會結晶，是困難的，反之，涵括於本發明之樹脂組成物中的軟節段令聚合物鏈可移動，從而加速其結晶。

[0077]此外，當於200℃及100s^{-1}之剪變速率量測時，由實例1至6所製備之樹脂組成物具有1,000 Pa·s或更少的黏度，然而由比較實例1所製備之樹脂組成物的黏度遠遠超過1,000 Pa·s。

[0078]據此，相較於習用聚乳酸樹脂，本發明之聚乳酸樹脂組成物具有高結晶速率，低Tm，以及低黏度。因此，本發明樹脂組成物可以經歷供用於3D列印的低溫及高速加工處理，且因其高硬化速率而適宜作爲一3D列印材料。

供用於3D列印的PLA 絲狀纖維之製備例

[0079]由實例1至6所製備之各個聚乳酸樹脂組成物於降低的壓力下經乾燥，添加1至30 wt.%之無機填料滑石(SP 3000, Dawon Chemical)至其中，接下來作爲抗氧化劑之U626及I-1076被添加至其中，後續於一超混合機中混合該組成物。該組成物接下來經由一具有19 mm直徑之雙螺擠

塑機於190至220℃被擠塑爲股線。在此之後，該經擠塑股線通過水浴被冷卻並沿一線軸捲繞至一定重量，以供作用於3D列印的PLA絲狀纖維，其具有1.75 mm至3 mm之直徑。

【符號說明】

(無)

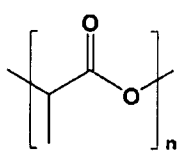
申請專利範圍

1. 一種供用於三維度(3D)列印之聚乳酸樹脂組成物，其包含：

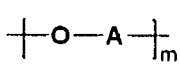
(a)一硬節段，該硬節段包含以化學式1代表之聚乳酸重覆單元；以及(b)一軟節段，該軟節段包含聚胺甲酸酯多元醇重覆單元，其中由化學式2所代表之以聚醚爲主多元醇重覆單元，經由胺甲酸酯鍵結線性地連結，

其中該組成物具有一170℃或更低的熔融溫度，55℃或更低的玻璃化轉變溫度，50,000或是更高的數均分子量，以及於200℃及剪切速率100 s^{-1}量測時爲1,000 Pa·s或是更低的黏度：

[化學式1]



[化學式2]



其中n於化學式1中爲一落於700至5,000範圍間之整數；及，於化學式2中，A爲一具有2至5個碳原子之直鏈或是支鏈伸烷基，以及m爲一落於10至100範圍間之整數。

2. 如請求項1之組成物，其中，相對於該組成物的總重量，該組成物包含(a)含量65至95重量%之硬節段，以及(b)含量5至35重量%之軟節段。

3. 如請求項1之組成物，其中該以聚醚爲主之多元醇重覆

單元係選自由下述所構成的群組之至少一者：聚乙二醇(PEG)重覆單元、聚(1,2-丙二醇)重覆單元、聚(1,3-丙二醇)重覆單元、聚四亞甲基二醇重覆單元、聚丁二醇重覆單元、由環氧丙烷與四氫呋喃共聚合而成之多元醇重覆單元、由環氧乙烷與四氫呋喃共聚合而成之多元醇重覆單元，以及由環氧乙烷與環氧丙烷共聚合而成之多元醇重覆單元。

4. 如請求項1之組成物，其中該胺甲酸酯鍵結，係藉由位於以聚醚爲主之多元醇重覆單元中之末端羥基與二異氰酸酯化合物之間的反應所形成。

5. 如請求項4之組成物，其中該二異氰酸酯化合物係選自由下述所組成之群組之至少一者：1,6-六亞甲基二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、1,3-二甲苯二異氰酸酯、1,4-二甲苯二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、m-伸苯基二異氰酸酯、p-伸苯基二異氰酸酯、3,3’-二甲基-4,4’-二苯甲烷二異氰酸酯、4,4’-亞聯苯基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯，以及氫化二苯甲烷二異氰酸酯。

6. 如請求項1之組成物，進一步包含至少一添加劑，其係選自由下述所組成的群組之至少一者：受阻型酚抗氧化劑、胺抗氧化劑、硫抗氧化劑、亞磷酸鹽抗氧化劑、氧化矽、膠質氧化矽、氧化鋁、氧化鋁溶膠、滑石、雲母，以及碳酸鈣。

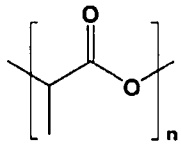
7. 一種用於3D列印之聚乳酸纖維，其包含如請求項1至6中任一項之聚乳酸樹脂組成物。

8. 一種使用聚乳酸樹脂組成物之3D列印方法，該聚乳酸樹

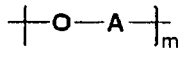
脂組成物包含(a)一硬節段，該硬節段包含以化學式1代表之聚乳酸重覆單元；以及(b)一軟節段，該軟節段包含聚胺甲酸酯多元醇重覆單元，其中由化學式2所代表之以聚醚爲主多元醇重覆單元，經由胺甲酸酯鍵結線性地連結，

其中該組成物具有一170℃或更低的熔融溫度，55℃或更低的玻璃化轉變溫度，50,000或是更高的數均分子量，以及於200℃及剪切速率100 s^{-1}量測時爲1,000 Pa·s或是更低的黏度：

[化學式1]



[化學式2]



其中n於化學式1中爲一落於700至5,000範圍間之整數；及，於化學式2中，A爲一具有2至5個碳原子之直鏈或是支鏈伸烷基，以及m爲一落於10至100範圍間之整數。