

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(10) 国际公布号

WO 2018/090801 A1

(43) 国际公布日

2018 年 5 月 24 日 (24.05.2018)

WIPO | PCT

(51) 国际专利分类号:

C08L 67/04 (2006.01) B29C 47/00 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01) B33Y 70/00 (2015.01)

C08K 5/20 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/107749

(22) 国际申请日: 2017 年 10 月 26 日 (26.10.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201611007042.3 2016 年 11 月 16 日 (16.11.2016) CN

(71) 申请人: 金发科技股份有限公司 (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 珠海万通化工有限公司 (ZHUHAI WANGO CHEMICAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省珠海市金湾区南水镇南水桥头洋洲酒店 320 房, Guangdong 519050 (CN)。 天津金发新材料有限公司 (TIANJIN KINGFA NEW MATERIAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国天津市空港物流加工区西三道 166 号 A2-179, Tianjin 300301 (CN)。 上海金发科技发展有限公司 (SHANGHAI KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) [CN/CN]; 中国上海市青浦区朱家角工业园区康园路 88 号, Shanghai 201714 (CN)。

(72) 发明人: 熊凯(XIONG, Kai); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 袁志敏(YUAN, Zhimin); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 蔡彤昱(CAI, Tongmin); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 黄险波(HUANG, Xianbo); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 曾祥斌(ZENG, Xiangbin); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 焦健(JIAO, Jian); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 苑仁旭(YUAN, Renxu); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 钟宇科(ZHONG, Yuke); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 卢昌利(LU, Changli); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 杨晖(YANG, Hui); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 麦开锦(MAI, Kaijin); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 董学腾(DONG, Xuteng); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。

(54) Title: POLYLACTIC ACID 3D PRINTING WIRE ROD AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种聚乳酸 3D 打印线材及其制备方法

(57) Abstract: The present invention discloses a polylactic acid 3D printing wire rod and a preparation method therefor. The polylactic acid 3D printing wire rod comprises the following components: (a) 99.0 to 100 parts of polylactic acid; and (b) 0 to 1.0 parts of a lubricant. The structure of the polylactic acid 3D printing wire rod satisfies the following relations: $365^{\circ}\text{C} \leq T_x \leq 385^{\circ}\text{C}$ and $80^{\circ}\text{C} \leq T_m - T_g \leq 115^{\circ}\text{C}$, wherein T_m is a melting point, T_g is a glass transition temperature, and T_x is a temperature at a maximum mass loss rate. It was found by research according to the present invention that when the structure of the polylactic acid 3D printing wire rod satisfies the following: $365^{\circ}\text{C} \leq T_x \leq 385^{\circ}\text{C}$ and $80^{\circ}\text{C} \leq T_m - T_g \leq 115^{\circ}\text{C}$, the polylactic acid 3D printing wire rod has a wire rod diameter of $\leq 0.12\text{ cm}$ and a relative wire rod diameter deviation of $< 5\%$ at a wire rod extrusion speed of 40 Kg/h and an extruded wire rod diameter of 1.75 cm, thereby exhibiting a good wire rod extrusion stability.

(57) 摘要: 本发明公开了一种聚乳酸 3D 打印线材及其制备方法, 包括如下组分: (a) 聚乳酸 99.0~100 份; (b) 润滑剂 0~1.0 份; 其中, 该聚乳酸 3D 打印线材的结构满足如下关系式: $365^{\circ}\text{C} \leq T_x \leq 385^{\circ}\text{C}$ 且 $80^{\circ}\text{C} \leq T_m - T_g \leq 115^{\circ}\text{C}$, 其中, T_m 为熔点, T_g 为玻璃化转变温度, T_x 为最大失重速率温度。本发明通过研究发现, 当聚乳酸 3D 打印线材的结构满足如下关系式: $365^{\circ}\text{C} \leq T_x \leq 385^{\circ}\text{C}$ 且 $80^{\circ}\text{C} \leq T_m - T_g \leq 115^{\circ}\text{C}$ 时, 该聚乳酸 3D 打印线材在拉线挤出速度为 40Kg/h, 挤出线材线径为 1.75cm 时, 线材线径极差 $\leq 0.12\text{ cm}$, 线材线径相对偏差 $< 5\%$, 从而展现出良好的线材挤出稳定性。

Xueteng); 中国广东省广州市高新技术产业开发区
科学城科丰路33号, Guangdong 510663 (CN)。

(74) 代理人: 广州致信伟盛知识产权代理有限公司
(GUANGZHOU WISON I.P. LAW FIRM); 中国 广
东省广州市越秀区东风东路767号东宝大厦
1501-02室, Guangdong 510600 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种聚乳酸 3D 打印线材及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域，具体涉及一种聚乳酸 3D 打印线材及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚乳酸（PLA）是由富含淀粉质的玉米经过现代生物技术生产出无色透明的液体- 乳酸，再经过特殊的聚合反应过程生成颗粒状高分子材料。PLA 具有最良好的抗拉强度及延展度，可以用各种普通加工方式生产，例如：熔化挤出成型，注射成型，吹膜成型，发泡成型及真空成型等。另外，由于 PLA 具有良好的生物降解性，因此，PLA 塑料可被应用于 3D 打印材料中，但现阶段将 PLA 作为通用塑料特别是 3D 打印耗材基材大面积推广应用还受到一定的限制，这主要是由于聚乳酸的脆性严重，缺口冲击强度小于 3KJ/m^2 ，严重的限制了它的广泛应用。采用多组分共混改性的方法提高聚乳酸的韧性是目前的主要技术手段，但是各种相容性较差的组分的加入会影响聚乳酸挤出稳定性。因此如何使聚乳酸的韧性得到提高而又不影响其挤出稳定性是扩大聚乳酸在 3D 打印耗材中的应用中必须解决的问题。

[0003] 本发明通过研究进一步发现，当聚乳酸 3D 打印线材的结构满足如下关系式： $365^{\circ}\text{C} \leq T_x \leq 385^{\circ}\text{C}$ 且 $80^{\circ}\text{C} \leq T_m - T_g \leq 115^{\circ}\text{C}$ 时，该聚乳酸 3D 打印线材在拉线挤出速度为 40Kg/h ，挤出线材线径为 1.75cm 时，线材线径极差 $\leq 0.12\text{cm}$ ，线材线径相对偏差 $< 5\%$ ，从而展示出较好的线材挤出稳定性。

发明内容

[0004] 本发明的首要目的在于提供一种聚乳酸 3D 打印线材，该聚乳酸 3D 打印线材具有明显

改善的挤出稳定性。

[0005] 本发明的另一目的在于提供上述聚乳酸 3D 打印线材的制备方法。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的：

一种聚乳酸 3D 打印线材，按重量份数计，包括如下组分：

- (a) 聚乳酸 99.0~100 份；
- (b) 润滑剂 0~1.0 份；

其中，该聚乳酸 3D 打印线材的结构满足如下关系式：

$365^{\circ}\text{C} \leq T_x \leq 385^{\circ}\text{C}$ 且 $80^{\circ}\text{C} \leq T_m - T_g \leq 115^{\circ}\text{C}$ ，

其中， T_m 为熔点， T_g 为玻璃化转变温度， T_x 为最大失重速率温度。

[0007]

其中，熔点 T_m 的测试方法：DSC 测试，样品先以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 30°C 升温到 220°C ，并在 220°C 保持 3min 以消除热历史，然后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至 30°C ，再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 220°C ，得到样品的第二次熔融曲线，选取此曲线熔融峰值即为熔点；

玻璃化转变温度 T_g 的测试方法：在德国 Netzsch 公司的 DSC204 热分析仪上进行，用氮气保护，质量为 $5\pm 1\text{mg}$ 的样品先以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 30°C 升温到 160°C ，并在 160°C 保持 3min，然后以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至 -110°C ，再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 150°C 。样品的玻璃化转变温度 T_g 取自第二次升温的曲线，以拐弯处的外延线与基线交点作为玻璃化转变温度 T_g 的值；

最大失重速率温度 T_x 的测试方法：采用 NETZCH 公司的 TG209 型热重分析仪，在氮气气氛下测定树脂的热失重曲线，DTG 曲线的峰顶温度为最大失重速率温度 T_x ；选择升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0008] T_m-T_g 是指分子结构的熔点与玻璃化转变温度的差值，其实际反映的是聚乳酸 3D 打印线材的加工窗口宽窄及挤出稳定性， T_x 是指最大失重速率温度，反映的是失重曲线下降段的转折点温度，影响 T_x 值和 T_m-T_g 的差值的因素有很多，比如原料单体结构或比例的不同，分子量和分子链序列结构的变化，加入润滑剂组分的影响及制备工艺过程（如工艺参数的不同等）等诸多因素，都会影响最终制备得到的聚乳酸 3D 打印线材的分子结构存在较大区别，从而导致其 T_x 值和 T_m-T_g 的差值存在明显差异。

[0009] 本发明通过研究发现，当聚乳酸 3D 打印线材的结构满足如下关系式： $365^{\circ}\text{C}\leq T_x\leq 385^{\circ}\text{C}$ 且 $80^{\circ}\text{C}\leq T_m-T_g\leq 115^{\circ}\text{C}$ 时，在拉线挤出速度为 40Kg/h ，挤出线材线径为 1.75cm 时，线材线径极差 $\leq 0.12\text{cm}$ ，线材线径相对偏差 $< 5\%$ ，从而展现出良好的挤出稳定性。

[0010] 优选的，所述聚乳酸 3D 打印线材的结构满足如下关系式：

$370^{\circ}\text{C}\leq T_x\leq 380^{\circ}\text{C}$ 且 $95^{\circ}\text{C}\leq T_m-T_g\leq 110^{\circ}\text{C}$ ，

更优选的，所述聚乳酸 3D 打印线材的结构满足如下关系式：

$372^{\circ}\text{C}\leq T_x\leq 378^{\circ}\text{C}$ 且 $98^{\circ}\text{C}\leq T_m-T_g\leq 107^{\circ}\text{C}$ ，

其中， T_m 为熔点， T_g 为玻璃化转变温度， T_x 为最大失重速率温度。

[0011] 所述聚乳酸的熔体流动速率在 190°C 、 2.16kg 载荷条件下为 $2\text{g}/10\text{min}-8\text{g}/10\text{min}$ 。

[0012] 所述润滑剂选自硬酯酰胺、油酸酰胺、芥酸酰胺、硬脂酸锌、金属皂的高分子复合酯、乙撑双硬脂酰胺、聚乙烯蜡、硅酮类润滑剂中的一种或两种以上的混合物。

[0013] 所述聚乳酸 3D 打印线材在拉线挤出速度为 40Kg/h ，挤出线材线径为 1.75cm 时，线

材线径极差 $<0.12\text{cm}$ ，线材线径相对偏差 $<5\%$ 。

[0014] 本发明还提供了上述的一种聚乳酸 3D 打印线材的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将聚乳酸和润滑剂按重量份数混合均匀后投入双螺杆挤出机中，于 160°C - 180°C 挤出、造粒，得到组合物；

(2) 将步骤 (1) 得到的组合物在单螺杆挤出机上进行拉线，控制水槽温度为 40°C ~ 60°C 之间，即得聚乳酸 3D 打印线材。

[0015] 优选的，步骤 (2) 中，水槽分为两段水槽，控制第一段水槽温度为 40°C - 50°C ，控制第二段水槽温度为 50°C - 60°C 。

[0016] 本发明与现有技术相比，具有如下有益效果：

(1) 本发明通过研究发现，当聚乳酸 3D 打印线材的结构满足如下关系式： $365^{\circ}\text{C}\leq T_x\leq 385^{\circ}\text{C}$ 且 $80^{\circ}\text{C}\leq T_m-T_g\leq 115^{\circ}\text{C}$ 时，该聚乳酸 3D 打印线材在拉线挤出速度为 40Kg/h ，挤出线材线径为 1.75cm 时，线材线径极差 $\leq 0.12\text{cm}$ ，线材线径相对偏差 $<5\%$ ，从而展现出良好的线材挤出稳定性；

(2) 本发明在制备过程中，通过控制挤出的工艺参数，制备得到的聚乳酸 3D 打印线材具有良好的挤出稳定性。

[0017]

具体实施方式

[0018] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明，以下实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受下述实施例的限制。

[0019] 本发明所采用的原料如下：

聚乳酸 (PLA)：购自美国 Natureworks 公司，熔体流动速率在 190°C 、 2.16kg 载荷条件下为 $5\text{g}/10\text{min}$ ；

润滑剂：芥酸酰胺、乙撑双硬脂酰胺、硅酮母粒均来源于市购产品。

[0020]

实施例 1-6：聚乳酸 3D 打印线材的制备

(1) 将 PLA 和润滑剂按表 1 所示重量份数混合均匀后投入双螺杆挤出机中，于 160°C - 180°C 挤出、造粒，得到组合物；

(2) 将步骤 (1) 得到的组合物在单螺杆挤出机上进行拉线，控制水槽温度为 40°C ~ 60°C 之间，即得聚乳酸 3D 打印线材，其中，挤出线材线径为 1.75cm ，拉线挤出速度为 40Kg/h ，性能测试结果如表 1 所示。

[0021] 实施例 7：步骤 (2) 中水槽分为两段水槽，控制第一段水槽温度为 40°C - 50°C ，控制

第二段水槽温度为 50℃-60℃，其余同实施例 2。

[0022] 对比例 1：步骤（2）中，控制水槽温度为 65-70℃之间，其余同实施例 2。

[0023] 对比例 2：PLA 95.0 份，润滑剂 5.0 份，其余同实施例 2。

[0024] 对比例 3：步骤（2）中，控制水槽温度为 65-70℃之间，其余同实施例 1。

[0025]

性能测试方法：

熔点（Tm）的测试方法：DSC 测试：样品先以 10℃/min 的升温速率从 30℃升温到 220℃，并在 220℃保持 3min 以消除热历史，然后以 10℃/min 的速率降温至 30℃，再以 10℃/min 的速率升温至 220℃，得到样品的第二次熔融曲线，选取此曲线熔融峰值即为熔点。

[0026] 熔体流动速率的测试方法：ISO 1133，塑料--热塑性塑料熔体质量流动速率(MFR)和熔体体积流动速率(MVR)的测定--第 1 部分：标准方法；

玻璃化转变温度（Tg）的测试方法：在德国 Netzsch 公司的 DSC204 热分析仪上进行，用氮气保护，质量为 5±1mg 的样品先以 10℃/min 的升温速率从 30℃升温到 160℃，并在 160℃保持 3min，然后以 20℃/min 的速率降温至-110℃，再以 10℃/min 的速率升温至 150℃。样品的玻璃化转变温度（Tg）取自第二次升温的曲线，以拐弯处的外延线与基线交点作为玻璃化转变温度 Tg 的值；

最大失重速率温度（Tx）的测试方法：采用 NETZCH 公司的 TG209 型热重分析仪，在氮气气氛下测定树脂的热失重曲线，DTG 曲线的峰顶温度为最大失重速率温度（Tx）；选择升温速率为 10℃/min，；

线径极差的测试方法：用游标卡尺测试，线径极差是指一组测量值内最大值与最小值之差；线径极差值越大，线材的挤出稳定性越差；

线径相对偏差：线径相对偏差是指某一次测量的绝对偏差占平均值的百分比，其中绝对偏差是指测定值与平均值之差；线径相对偏差值越大，线材的挤出稳定性越差。

[0027]

表 1 实施例 1-7 及对比例 1-2 的性能测试结果

序号	PLA _g	乙醇及硬脂酸	芥酸酰胺	硅酮母粒	T _x (°C)	T _m -T _g (°C)	挤出速度 (Kg/h)	线径极差 (cm)	线径相对偏差 (%)
实施例1	100	0	0	0	375	100	40	0.07	3.0
实施例2	99.8	0.2	0	0	377	105	40	0.08	3.2
实施例3	99.6	0	0.2	0	376	110	40	0.09	4.0
实施例4	99.8	0	0	0.2	380	95	40	0.10	3.8
实施例5	99.2	0.8	0	0	385	85	40	0.11	4.3
实施例6	99.0	0	1.0	0	385	115	40	0.12	4.9
实施例7	99.8	0.2	0	0	376	103	40	0.07	3.0
对比例1	99.8	0.2	0	0	290	120	40	0.16	6.1
对比例2	95.0	5.0	0	0	350	100	40	0.14	5.8
对比例3	100	0	0	0	392	121	40	0.17	6.4

从表1中从实施例1-7和对比例1-3可以看出，当聚乳酸3D打印线材的结构满足如下关系式： $365^{\circ}\text{C} \leq T_x \leq 385^{\circ}\text{C}$ 且 $80^{\circ}\text{C} \leq T_m - T_g \leq 115^{\circ}\text{C}$ 时，该聚乳酸3D打印线材在拉线挤出速度为40Kg/h，挤出线材线径为1.75cm时，线材线径极差 $\leq 0.12\text{cm}$ ，线材线径相对偏差 $< 5\%$ ，从而展现出良好的线材挤出稳定性；对比例1-3中，线材线径极差 $> 0.12\text{cm}$ ，线材线径相对偏差大于5%，线材挤出稳定性较差。

权 利 要 求 书

1. 一种聚乳酸 3D 打印线材，其特征在于，按重量份数计，包括如下组分：

(a) 聚乳酸 99.0~100 份；

(b) 润滑剂 0~1.0 份；

其中，该聚乳酸 3D 打印线材的结构满足如下关系式：

$$365^{\circ}\text{C} \leq T_x \leq 385^{\circ}\text{C} \text{ 且 } 80^{\circ}\text{C} \leq T_m - T_g \leq 115^{\circ}\text{C},$$

其中， T_m 为熔点， T_g 为玻璃化转变温度， T_x 为最大失重速率温度。

2. 根据权利要求 1 所述的一种聚乳酸 3D 打印线材，其特征在于，熔点 T_m 的测试方法：DSC 测试，样品先以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 30°C 升温到 220°C ，并在 220°C 保持 3min 以消除热历史，然后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至 30°C ，再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 220°C ，得到样品的第二次熔融曲线，选取此曲线熔融峰值即为熔点；

玻璃化转变温度 T_g 的测试方法：在德国 Netzsch 公司的 DSC204 热分析仪上进行，用氮气保护，质量为 $5 \pm 1\text{mg}$ 的样品先以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 30°C 升温到 160°C ，并在 160°C 保持 3min，然后以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至 -110°C ，再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 150°C ；样品的玻璃化转变温度 T_g 取自第二次升温的曲线，以拐弯处的外延线与基线交点作为玻璃化转变温度 T_g 的值；

最大失重速率温度 T_x 的测试方法：采用 NETZCH 公司的 TG209 型热重分析仪，在氮气气氛下测定树脂的热失重曲线，DTG 曲线的峰顶温度为最大失重速率温度 T_x ；选择升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的一种聚乳酸 3D 打印线材，其特征在于，所述聚乳酸 3D 打印线材的结构满足如下关系式：

$$370^{\circ}\text{C} \leq T_x \leq 380^{\circ}\text{C} \text{ 且 } 95^{\circ}\text{C} \leq T_m - T_g \leq 110^{\circ}\text{C},$$

优选的，所述聚乳酸 3D 打印线材的结构满足如下关系式：

$$372^{\circ}\text{C} \leq T_x \leq 378^{\circ}\text{C} \text{ 且 } 98^{\circ}\text{C} \leq T_m - T_g \leq 107^{\circ}\text{C},$$

其中， T_m 为熔点， T_g 为玻璃化转变温度， T_x 为最大失重速率温度。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的一种聚乳酸 3D 打印线材，其特征在于，所述聚乳酸的熔体流动速率在 190°C 、2.16kg 载荷条件下为 $2\text{ g}/10\text{min}$ - $8\text{ g}/10\text{min}$ 。

5. 根据权利要求 1-3 任一项所述的一种聚乳酸 3D 打印线材，其特征在于，所述润滑剂选自硬酯酰胺、油酸酰胺、芥酸酰胺、硬脂酸锌、金属皂的高分子复合酯、乙撑双硬脂酰胺、聚乙烯蜡、硅酮类润滑剂中的一种或两种以上的混合物。

6. 根据权利要求 1-3 任一项所述的一种聚乳酸 3D 打印线材，其特征在于，所述聚乳酸 3D

打印线材在拉线挤出速度为 40Kg/h，挤出线材线径为 1.75cm 时，线材线径极差 $\leq$ 0.12cm，线材线径相对偏差 $<5\%$ 。

7. 根据权利要求 1-6 任一项所述的一种聚乳酸 3D 打印线材的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

（1）将聚乳酸和润滑剂按重量份数混合均匀后投入双螺杆挤出机中，于 160℃-180℃挤出、造粒，得到组合物；

（2）将步骤（1）得到的组合物在单螺杆挤出机上进行拉线，控制水槽温度为 40℃~60℃之间，即得聚乳酸 3D 打印线材。

8. 根据权利要求 7 所述的一种聚乳酸 3D 打印线材的制备方法，其特征在于，步骤（2）中，水槽分为两段水槽，控制第一段水槽温度为 40℃-50℃，控制第二段水槽温度为 50℃-60℃。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/107749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/04 (2006.01) i; C08L 83/04 (2006.01) i; C08K 5/20 (2006.01) i; B29C 47/00 (2006.01) i; B33Y 70/00 (2015.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 67/-; B29C 47/-; B33Y 70/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 聚乳酸, 三维打印, 熔融沉积成型, 润滑剂, 熔点, 玻璃化转变, 最大失重速率, PLA, polylactide?, polylactic, 3D print+, dimension+ print+, fused deposition mold+, lubric+, melt+, glass transition, weight loss Tm, Tg

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104672826 A (LEE FUNG NEW MATERIAL TECHNOLOGY (SHENZHEN) CO., LTD.), 03 June 2015 (03.06.2015), description, paragraphs [0029]-[0050]	1-8
X	CN 105348761 A (HENNA UNIVERSITY OF ENGINEERING), 24 February 2016 (24.02.2016), description, paragraphs [0009]-[0018]	1-8
A	CN 103804863 A (WUHU HANBOT ELECTRONICS TECHNOLOGY LTD.), 21 May 2014 (21.05.2014), entire document	1-8
A	CN 104312120 A (WUHU HANBOT ELECTRONICS TECHNOLOGY LTD.), 28 January 2015 (28.01.2015), entire document	1-8
A	CN 104725802 A (BEIJING INSTITUTE OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY), 24 June 2015 (24.06.2015), entire document	1-8
A	CN 105694401 A (JIANGSU YONGSHENG THREE DIMENSIONAL PRINTING NEW MATERIAL CO., LTD.), 22 June 2016 (22.06.2016), entire document	1-8
A	KR 20160127538 A (LOTTE CHEMICAL CORP.), 04 November 2016 (04.11.2016), entire document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 23 January 2018	Date of mailing of the international search report 31 January 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer TANG, Dongmei Telephone No. (86-10) 62084436

International application No.
PCT/CN2017/107749

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/107749

A. 主题的分类 C08L 67/04(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i; C08K 5/20(2006.01)i; B29C 47/00(2006.01)i; B33Y 70/00(2015.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																										
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08L67/-;B29C47/-;B33Y70/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称,和使用的检索词(如使用)) CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 聚乳酸, 三维打印, 熔融沉积成型, 润滑剂, 熔点, 玻璃化转变, 最大失重速率, PLA, polylactide?, polylactic, 3D print+, dimension+ print+, fused deposition mold+, lubric+, melt+, glass transition, weight loss Tm, Tg																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 104672826 A (利丰新材料科技深圳有限公司) 2015年 6月 3日 (2015 - 06 - 03) 说明书[0029]-[0050]段</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 105348761 A (河南工程学院) 2016年 2月 24日 (2016 - 02 - 24) 说明书[0009]-[0018]段</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103804863 A (芜湖瀚博电子科技有限公司) 2014年 5月 21日 (2014 - 05 - 21) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104312120 A (芜湖瀚博电子科技有限公司) 2015年 1月 28日 (2015 - 01 - 28) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104725802 A (北京石油化工学院) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105694401 A (江苏永盛三维打印新材料有限公司) 2016年 6月 22日 (2016 - 06 - 22) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20160127538 A (LOTTE CHEMICAL CORP) 2016年 11月 4日 (2016 - 11 - 04) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 104672826 A (利丰新材料科技深圳有限公司) 2015年 6月 3日 (2015 - 06 - 03) 说明书[0029]-[0050]段	1-8	X	CN 105348761 A (河南工程学院) 2016年 2月 24日 (2016 - 02 - 24) 说明书[0009]-[0018]段	1-8	A	CN 103804863 A (芜湖瀚博电子科技有限公司) 2014年 5月 21日 (2014 - 05 - 21) 全文	1-8	A	CN 104312120 A (芜湖瀚博电子科技有限公司) 2015年 1月 28日 (2015 - 01 - 28) 全文	1-8	A	CN 104725802 A (北京石油化工学院) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 全文	1-8	A	CN 105694401 A (江苏永盛三维打印新材料有限公司) 2016年 6月 22日 (2016 - 06 - 22) 全文	1-8	A	KR 20160127538 A (LOTTE CHEMICAL CORP) 2016年 11月 4日 (2016 - 11 - 04) 全文	1-8
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 104672826 A (利丰新材料科技深圳有限公司) 2015年 6月 3日 (2015 - 06 - 03) 说明书[0029]-[0050]段	1-8																								
X	CN 105348761 A (河南工程学院) 2016年 2月 24日 (2016 - 02 - 24) 说明书[0009]-[0018]段	1-8																								
A	CN 103804863 A (芜湖瀚博电子科技有限公司) 2014年 5月 21日 (2014 - 05 - 21) 全文	1-8																								
A	CN 104312120 A (芜湖瀚博电子科技有限公司) 2015年 1月 28日 (2015 - 01 - 28) 全文	1-8																								
A	CN 104725802 A (北京石油化工学院) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 全文	1-8																								
A	CN 105694401 A (江苏永盛三维打印新材料有限公司) 2016年 6月 22日 (2016 - 06 - 22) 全文	1-8																								
A	KR 20160127538 A (LOTTE CHEMICAL CORP) 2016年 11月 4日 (2016 - 11 - 04) 全文	1-8																								
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																										
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																										
国际检索实际完成的日期 2018年 1月 23日		国际检索报告邮寄日期 2018年 1月 31日																								
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 汤冬梅 电话号码 (86-10)62084436																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/107749

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104672826	A	2015年 6月 3日	无	
CN	105348761	A	2016年 2月 24日	CN 105348761	B 2017年 12月 1日
CN	103804863	A	2014年 5月 21日	无	
CN	104312120	A	2015年 1月 28日	无	
CN	104725802	A	2015年 6月 24日	无	
CN	105694401	A	2016年 6月 22日	无	
KR	20160127538	A	2016年 11月 4日	KR 101715608	B1 2017年 3月 13日