

(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

(43) 国际公布日
2022 年 1 月 13 日 (13.01.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/007359 A1

(51) 国际专利分类号:

C08L 77/02 (2006.01) *C08K 5/3435* (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01) *C08K 5/3475* (2006.01)
C08K 7/24 (2006.01) *B33Y 70/10* (2020.01)
C08K 5/134 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/140809

(22) 国际申请日: 2020 年 12 月 29 日 (29.12.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202010641813.4 2020年7月6日 (06.07.2020) 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 号黄世芳, Guangdong 510663 (CN)。

(72) 发明人: 叶南彪 (YE, Nanbiao); 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)。 常欢 (CHANG, Huan); 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)。 周沃华 (ZHOU, Wohua); 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)。 李成 (LI, Cheng); 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)。 唐磊 (TANG, Lei); 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)。 刘鑫鑫 (LIU, Xinxin); 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)。 朱秀梅 (ZHU, Xiumei); 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)。 苏榆钧 (SU, Yujun); 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)。 曹绍强 (CAO, Shaoqiang); 中国广

(54) Title: 3D PRINTING POWDER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种 3D 打印粉末及其制备方法

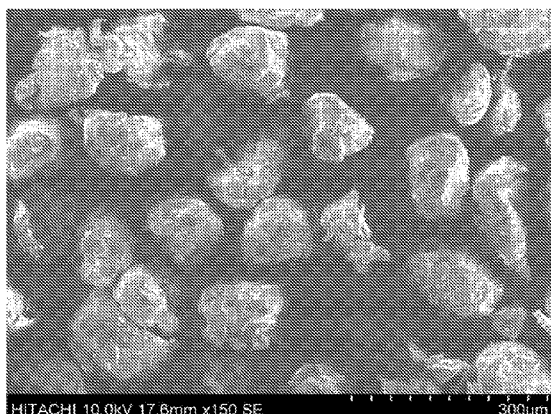


图 1

(57) Abstract: Provided is a light stabilizing function-modified 3D printing powder, the printing powder comprising the following components in parts by weight: 100 parts of polyamide, and 0.1-4 parts of a light stabilizer, wherein the light stabilizer is dispersed in a polyamide resin matrix in the form of a particle size of less than 10 microns. The 3D printing powder is uniform in particle size distribution, good in fluidity and suitable in bulk density. The 3D printing powder of the present invention is prepared by the following method: dissolving the resin in new polyamide materials, waste materials and recycled materials in a compound solvent system with phenol/methylbenzene as the main component; decoloring (a step needed for treating the polyamide waste materials) and filtering and purifying same to obtain a clear polyamide solution; adding a light stabilizer soluble in the compound solvent of the present invention into the clear polyamide solution and fully dissolving same; and finally, spraying the solution into deionized water by means of a spraying process to obtain a 3D printing powder with regular particles, a uniform particle size and good fluidity.

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)。

(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室黄烁, 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))。

(57) 摘要: 本发明提供了一种光稳定功能改性的3D打印粉末, 按重量份计, 包括以下组分: 聚酰胺100份; 光稳定剂0.1-4份; 所述的光稳定剂的粒径均以小于10微米的形态分散于聚酰胺树脂基体中; 3D打印粉末粒径分布均匀、流动性好、堆积密度合适。本发明的3D打印粉末是通过以下方法制备得到, 在苯酚/甲苯为主的复配溶剂体系中将聚酰胺新料、废料、回收料的树脂溶解, 经过脱色(处理聚酰胺废料所需步骤)、过滤提纯得到聚酰胺澄清溶液, 在聚酰胺澄清溶液中加入可以溶于本发明复配溶剂的光稳定剂充分溶解, 最后通过将溶液以喷雾法喷入去离子水中, 得到颗粒规整、粒径均匀、流动性好的3D打印粉末。

一种 3D 打印粉末及其制备方法

技术领域

本发明涉及绿色高分子材料技术领域，特别是涉及一种 3D 打印粉末及其制备方法。

背景技术

3D 打印技术与传统技术相比，可设计性强，工序简单，能耗低，适合定制化生产，可大大缩短从设计到制件的生产周期，因此目前在医疗、艺术等个性化需求较强的领域被广泛应用。针对不同应用领域，开发了不同材料种类的 3D 打印粉末。在 3D 打印粉末材料中，聚酰胺 3D 打印粉末的研究和应用是重要的研究领域之一。

目前，制备聚酰胺 3D 打印粉末的方法主要为深冷粉碎法结合研磨法。专利 CN107151441A、专利 CN108017905A 等专利利用深冷粉碎法，对聚酰胺颗粒料进行破碎获得粒径较小的聚酰胺 3D 打印粉末，但是该技术获得的粉末颗粒形状均一度差，粉体流动性差。并且如需实现功能性，只能通过与功能性添加剂共混改性，存在混合不均的缺陷，对制件性能稳定性造成影响。

现有聚酰胺 3D 打印粉末通常使用的都是以纯聚酰胺树脂原材料，基于聚酰胺废料回收提纯过程与制备 3D 打印粉末过程一体化的技术鲜有报道。

3D 打印粉末的流动性与树脂流动性不同，粉体的流动性直接影响铺粉的均匀性或送粉的稳定性。粉末流动性太差，易造成粉层厚度不均，扫描区域内的熔化量不均，导致制件内部结构不均，影响成形质量；而高流动性的粉末易于流化，沉积均匀，粉末利用率高，有利于提高 3D 打印成形件的尺寸精度和表面均匀致密化。粉末的流动性不仅与粒径有关，而且与粉末颗粒表面摩擦性、凹凸程度（圆润）有关，只有粒径均一、表面摩擦力均一、圆润的 3D 打印粉末才具有良好的粉末流动性。

同时，现有技术中，难以实现 3D 打印粉末中光稳定剂均匀分散。紫外稳定剂一般会在螺杆的高温剪切下充分熔融，部分光稳定功能化合物团聚和析出，造成树脂基体中的光稳定剂分布不均匀，3D 打印粉末表面具有凹凸不平的光稳定剂析出物。如果通过扫描电镜观察制件中有比光稳定剂颗粒自身粒径大很多的颗粒或空洞，则说明光稳定剂有团聚和析出。

发明内容

本发明的目的在于，提供一种光稳定剂在树脂基体中均以小于 10 微米均匀分布、颗粒圆润、粒径与堆积密度适宜的 3D 打印粉末及其制备方法。

本发明是通过以下技术方案实现的：

一种 3D 打印粉末，按重量份计，包括以下组分：

聚酰胺树脂 100 份；

光稳定剂 0.1-4 份；

所述的光稳定剂的粒径均以小于 10 微米的形态分散于聚酰胺树脂基体中；3D 打印粉末的粒径分布范围是 $d(0.1) < 20$ 微米且 $d(0.9) < 110$ 微米，粉体流动性为 $\leq 10s/50g$ ，堆积密度 $0.45-0.65g/cm^3$ 。

所述的光稳定剂选自以下化合物中的至少一种：

光稳定剂 1：2-(2H-苯并三唑-2)-4,6-二(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚，CAS70321-86-7，市售产品为 Tinuvin 234；

光稳定剂 2：双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯，CAS 129757-67-1，市售产品为 Tinuvin123；

光稳定剂 3：3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸正十六酯，CAS067845-93-6，市售产品为 Cyasorb 2908；

光稳定剂 4：2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三氮唑，CAS2240-22-4，市售产品为 Tinuvin P；

光稳定剂 5：2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑，CAS 3864-99-1，市售产品为 Tinuvin 327；

光稳定剂 6：双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)2-丁基-2-[[(4-羟基-3,5-二叔丁基-苯基) 甲基] 丙二酸酯，CAS71714-47-1，市售产品为 Tinuvin144；

光稳定剂 7：N,N"-1,2-乙烷二基二(1,3-丙二胺)与环己烷和过氧化 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的反应产物，CAS191680-81-6，市售产品为 Flamestab NOR116；。

光稳定剂 8：2-胍基-2-氧代-N- (1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基) 乙酰胺，市售商品为 LuchemHA-R100。

光稳定剂在聚酰胺树脂基体中分布是通过以下方法检测：将 3D 打印粉末以 3D 打印方式制成样条，截取样条中的一段置于溶液中浸泡 24 小时溶解样条表面的光稳定剂但是不溶解聚酰胺，之后用扫描电子显微镜观察样条截面形貌。

具体的，将 3D 打印粉末以 3D 打印方式制成样条，截取样条中的一段置于可溶光稳定剂但是不可溶聚酰胺的溶液中（比如：甲苯、二甲苯、二氯甲烷、氯仿），浸泡处理 24 小时，之后用扫描电子显微镜观察样条截面形貌，截面形貌中的孔洞分布形态即为光稳定剂的分布形态，孔洞均匀且直径小于 5 微米说明光稳定剂分布均匀且没有发生团聚和析出；部分区域平滑无孔洞而部分区域有孔洞且直径大于 20 微米说明光稳定剂分布不均且有团聚和析出的情

况。

通过扫描电镜显微镜（一般 200-300 微米或更高精度）也可以看到 3D 打印粉末表面的突起、圆润度情况。

通过本发明方法得到的 3D 打印粉末的粒径分布范围是 $d(0.1) < 10$ 微米且 $d(0.9) < 125$ 微米。粒径范围的测试方法为按照标准 GB/T 19077-2016 进行测试。 $d(0.1) < 20$ 微米表示 10% 的 3D 打印粉末的粒径小于 20 微米， $d(0.9) < 110$ 微米表示 90% 的 3D 打印粉末的粒径小于 110 微米。

通过本发明方法得到的 3D 打印粉末的粉体流动性为 $\leq 10s/50g$ 。3D 打印粉末流动性使用粉体流动仪测试。

通过本发明方法得到的所述 3D 打印粉末的堆积密度 $0.45-0.65g/cm^3$ 。堆积密度的测试方法为利用树脂的自重，将试样从规定的高度自由落入已知容积的容器中，测量单位体积的树脂的质量，即得到堆积密度的大小。3D 打印粉末的粒径与堆积密度影响着 3D 打印过程中材料的熔融过程。过低的堆积密度与过大的粒径会导致 3D 打印耗时更长（特别是延长 3D 打印粉末的受高温熔融时长）；过高的堆积密度与过小的粒径会导致 3D 打印过程中 3D 打印粉末受热不均匀，使制件性能受到影响。

优选的，3D 打印粉末树脂基体中，光稳定剂的粒径均小于 5 微米，3D 打印粉末的粒径分布范围是 $d(0.1) < 30$ 微米且 $d(0.9) < 90$ 微米，粉体流动性为 $\leq 9s/50g$ ，堆积密度 $0.53-0.62g/cm^3$ 。

通过本发明的方法，可以处理绝大部分种类的聚酰胺，经过实验，以下聚酰胺都可以通过本发明的方法制备得到上述性能的 3D 打印粉末。所述的聚酰胺树脂为脂肪族聚酰胺、半芳香族聚酰胺中的至少一种；所述的脂肪族聚酰胺选自 PA6、PA66、PA12、PA1010、PA1012、PA11、PA610、PA69、PA1212 中的至少一种；所述的半芳香族聚酰胺选自 PA5T、PA6T610、PA6T6I、PA6T1010、PA10T、PA10T10I、PA10T1010、PA10T1012、PA10T6T 中的至少一种。本发明具体实施方式举例 PA12、PA66、PA10T。

上述的 3D 打印粉末的制备方法，包括以下步骤：

(A) 将聚酰胺原料加入复配溶剂中，加热达到 $50^{\circ}C$ 至溶液回流的温度并搅拌至溶解（如有不溶物，增加过滤工序将不溶物滤除；如溶液颜色较深，则增加脱色处理工序），得到聚酰胺澄清溶液；

(B) 将光稳定剂加入聚酰胺澄清溶液中，搅拌至溶解，得到紫外稳定功能性聚酰胺溶液；

(C) 将光稳定功能性聚酰胺溶液以喷雾方式喷入去离子水中，析出 3D 打印粉末，期间，

去离子水的温度为 0-60℃范围内；

所述的复配溶剂，按重量份计，包括 10-30 份苯酚、15-40 份甲苯；聚酰胺原料与复配溶剂重量比为 1:10-1:2；析出过程中，光稳定功能性聚酰胺溶液与去离子水的重量比为 1:5-1:50。

脱色处理工序为加入脱色剂，将溶液升温达到 50℃至复配溶剂回流温度保持 0.5-2 小时，再降温至低于 50℃后过滤。

所述的脱色剂选自活性炭、活性白土中的至少一种。

优选的，步骤（A）将溶液加热达到 100℃至溶液回流温度，步骤（C）中，析出 3D 打印粉末时，去离子水的温度为 20-50℃范围内。通过控制此步骤中去离子的温度来控制聚酰胺与光稳定剂的析出与结晶速率，能够进一步缩小光稳定剂在树脂基体中的粒径分布，同时使 3D 打印粉末颗粒更圆润、粒径分布更窄。

所述的聚酰胺原料来源于聚酰胺新料、聚酰胺回收料、聚酰胺废料中的至少一种。聚酰胺新料是新合成得到的，其中含有大于等于 99wt%的聚酰胺树脂；聚酰胺回收料是将聚酰胺废料通过回收工艺处理得到的聚酰胺，其中含有大于等于 99wt%的聚酰胺树脂；聚酰胺废料为报废丢弃的聚酰胺制品，其中聚酰胺树脂含量范围是 25-90wt%。

本发明与现有技术相比，具有如下有益效果：

本发明克服了现有 3D 打印粉末制备技术的缺陷，提供了一种 3D 打印粉末及其制备方法。本发明的 3D 打印粉末不同于共混改性获得的材料，光稳定剂在 3D 打印粉末的树脂基体中粒径细小且分布均一不聚团（粒径均小于 10 微米，优选小于 5 微米）、3D 打印粉末形状圆润流动性较好，利用其打印获得的制件平整，光稳定性能优秀。本发明还提供了该 3D 打印粉末的制备方法，光稳定功能性 3D 打印粉末可以来源于聚酰胺废料也可以来源于聚酰胺新料。本方法可一体化完成聚酰胺废料的提纯和 3D 打印粉末制备过程。工艺的最后步骤采用喷雾的方式将聚酰胺溶液喷到水中，这样可以实现聚酰胺充分、粒径均一、圆润无凹凸的析出，无需筛选即可使得 3D 打印粉末的粒径分布范围是 $d(0.1) < 20$ 微米且 $d(0.9) < 110$ 微米，粉体流动性为 $\leq 10s/50g$ ，堆积密度 $0.45-0.65g/cm^3$ 。

附图说明

图 1：本发明实施例 1 的表面圆润的 3D 打印粉末扫描电镜照片，形状圆润均一性强。

图 2：市售的 3D 打印粉末扫描电镜照片，颗粒粒径不均，形状各异表面凹凸多。

图 3：对比例 3 的 3D 打印粉末扫描电镜照片，颗粒粒径不均，形状各异表面凹凸多。

图 4：本发明实施例 1 的 3D 打印粉末利用 3D 打印方式制备的样条经刻蚀处理后的形貌，

光稳定剂分布均匀，无团聚和析出现象。

图 5：通过共混方法制备得到的 3D 打印粉末（对比例 3），利用 3D 打印方式制备的样条经刻蚀处理后的形貌，光稳定剂分布不均，有明显的团聚现象。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明，但不以任何形式限制本发明。应当指出的是，对本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

本发明所用原料来源如下：

聚酰胺废料 PA12：来自水暖管道、汽车发动机周边零件等回收料，含有少量色粉，理论上 PA12 含量约为 95%-97%。

聚酰胺废料 PA66：来自机械设备中齿轮、轴承等零部件的回收料，含有玻纤增强，理论上 PA66 含量约为 65%-70%。

聚酰胺废料 PA10T：来自发动机周边零部件回收料，含有玻纤增强，理论上 PA10T 含量为 60-70%。

PA12 新料：阿科玛，P201TL；

PA12 回收料：自制，将上述聚酰胺废料 PA12 粉碎，加入 3 倍聚酰胺废料重量的复配溶剂（重量比苯酚：甲苯=1:1），加热至 80℃搅拌溶解，降温至 30℃后过滤得到聚酰胺溶液；再将聚酰胺溶液加入去离子水中，分离掉液体得到 PA12 回收料。

苯酚：工业纯；

甲苯：工业纯；

光稳定剂 3：3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸正十六酯，市售。

光稳定剂 1：2-(2H-苯并三唑-2)-4,6-二(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚，市售。

光稳定剂 2：Tinuvin123：市售。

光稳定剂 4：Tinuvin P，市售；

各项性能测试方法：

（1）考察 3D 打印粉末中光稳定化合物的分布：将实施例和对比例 3D 打印粉末通过 3D 打印成样条后参照说明书列举的方法处理样条的一面，再进行 SEM 形貌分析测试。具体的，将样条固定在样品台并黏在导电胶上，表面镀金作为导电层，置于样品舱中抽真空，并调整电流电压，观察样品形貌，统计得到光稳定剂孔洞粒径。扫描至 20 微米-500 微米之间。

(3) 3D 打印粉末流动性测试：使用粉体流动仪，按照使用方法测试。

(4) 3D 打印粉末粒径测试：按照标准 GB/T 19077-2016 进行测试。

(5) 3D 打印粉末堆积密度测试：利用树脂的自重，将试样从规定的高度自由落入已知容积的容器中，测量单位体积的树脂的质量，即得到堆积密度的大小（测试标准 GB/T 20316.2-2006）。

(6) 通过 SEM 考察 3D 打印粉末外观：将试样固定在样品台并黏在导电胶上，表面镀金作为导电层，置于样品舱中抽真空，并调整电流电压，观察样品形貌，扫描至 20 微米-500 微米之间。

实施例 1：

将 100g 聚酰胺废料 PA12 加入复配溶剂（100g 苯酚/200g 甲苯）中，加热至温度 80℃ 搅拌至溶解，再加入 10g 活性炭，保温搅拌 0.5 小时，降温至 40℃ 后过滤，得到聚酰胺澄清溶液；将 0.8g 光稳定剂 3 加入聚酰胺澄清溶液中，搅拌至充分溶解，得到功能性聚酰胺溶液；再将功能性聚酰胺溶液以喷雾方式喷入 4000g 去离子水中（去离子水温度维持 0-10℃），析出聚酰胺 3D 打印粉末；干燥后称量，再进行其他性能的测试。

实施例 2：

实施例 2 与实施例 1 的区别在于，光稳定剂 1 与活性炭一同加入。

实施例 3：

实施例 3 与实施例 1 的区别在于，光稳定剂 2。

实施例 4：

将 100g 聚酰胺废料 PA10T 加入复配溶剂（100g 苯酚/200g 甲苯）中，加热至温度 60℃ 搅拌至溶解，再加入 10g 活性炭，升温至 120℃，保温搅拌 0.5 小时，降温至 40℃ 后过滤，得到聚酰胺澄清溶液；将 0.8g 光稳定剂 4 加入聚酰胺澄清溶液中，搅拌至充分溶解，得到功能性聚酰胺溶液；再将功能性聚酰胺溶液以喷雾方式喷入 4000g 去离子水中（去离子水温度维持 10-15℃），析出聚酰胺 3D 打印粉末；干燥后称量，再进行其他性能的测试。

实施例 5：

将 100g 聚酰胺废料 PA66 加入复配溶剂（80g 苯酚/160g 甲苯）中，加热至温度 80℃ 搅拌至溶解，再加入 10g 活性炭，保温搅拌 0.5 小时，降温至 50℃ 后过滤，得到聚酰胺澄清溶液；将 0.8g 光稳定剂 4 加入聚酰胺澄清溶液中，搅拌至充分溶解，得到功能性聚酰胺溶液；再将功能性聚酰胺溶液以喷雾方式喷入 4000g 去离子水中（去离子水温度维持 10-15℃），析出聚酰胺 3D 打印粉末；干燥后称量，再进行其他性能的测试。

实施例 6:

将 100g 的 PA12 新料加入复配溶剂（100g 苯酚/200g 甲苯）中，加热至温度 90℃ 搅拌至溶解，保温搅拌 0.5 小时，降温至 50℃ 后过滤，得到聚酰胺澄清溶液；将 4.0g 光稳定剂 4 加入聚酰胺澄清溶液中，搅拌至充分溶解，得到功能性聚酰胺溶液；再将功能性聚酰胺溶液以喷雾方式喷入 4000g 去离子水中（去离子水温度维持 10-15℃），析出聚酰胺 3D 打印粉末；干燥后称量，再进行其他性能的测试。

实施例 7:

将 100g 的 PA12 回收料加入复配溶剂（100g 苯酚/200g 甲苯）中，加热至温度 90℃ 搅拌至溶解，再加入 10g 活性炭，保温搅拌 0.5 小时，降温至 50℃ 后过滤，得到聚酰胺澄清溶液；将 4.0g 光稳定剂 4 加入聚酰胺澄清溶液中，搅拌至充分溶解，得到功能性聚酰胺溶液；再将功能性聚酰胺溶液以喷雾方式喷入 4000g 去离子水中（去离子水温度维持 10-15℃），析出聚酰胺 3D 打印粉末；干燥后称量，再进行其他性能的测试。

实施例 8:

实施例 8 与实施例 1 的区别在于，步骤（A）中将溶液加热至温度 110℃ 搅拌至溶解，去离子水温度维持 50-60℃。

实施例 9:

实施例 9 与实施例 1 的区别在于，步骤（A）中将溶液加热至温度 105℃ 搅拌至溶解，去离子水温度维持 20-25℃。

实施例 10:

实施例 10 与实施例 1 的区别在于，步骤（A）中将溶液加热至温度 100℃ 搅拌至溶解，去离子水温度维持 40-50℃。

对比例 1:

将 100g 聚酰胺废料 PA12 加入复配溶剂（100g 苯酚/200g 甲苯）中，加热至温度 100℃ 搅拌至溶解，再加入 10g 活性炭，保温搅拌 0.5 小时，降温至 40℃ 后过滤，得到聚酰胺澄清溶液；将 0.8g 光稳定剂 A 加入聚酰胺澄清溶液中，搅拌至充分溶解，得到功能性聚酰胺溶液；在 10 分钟内向功能性聚酰胺溶液加入 4000g 去离子水，析出聚酰胺光稳定改性颗粒；干燥后将粒料在液氮中低温冷冻至 -120℃ 以下，使之实现脆化易粉碎状态，再将冷冻好的粒料投入低温粉碎机腔体内，通过叶轮高速旋转进行粉碎加工；由气流筛分机进行分级并收集，选择粒度在 120~400 目范围内的 3D 打印粉末。

对比例 2:

将 100g 聚酰胺废料 PA12 加入 1500g 的复合溶剂中（甲酸 15%、盐酸 10%、乙酸 35%、水 40%），在 80℃下搅拌溶解 4h，后离心分离（转速为 4000R/min）的到清液，再清液中投入 0.8g 光稳定剂 A，搅拌均匀，再将溶液通入 1500g 的去离子水中，析出 PA12 沉淀，去离子水洗涤 PA12 颗粒至 pH 呈中性，干燥后将粒料在液氮中低温冷冻至-120℃以下，使之实现脆化易粉碎状态，再将冷冻好的粒料投入低温粉碎机腔体内，通过叶轮高速旋转进行粉碎加工；由气流筛分机进行分级并收集，选择粒度在 120~400 目范围内的 3D 打印粉末。

对比例 3:

将 100g 聚酰胺废料 PA12 加入复配溶剂（100g 苯酚/200g 甲苯）中，加热至温度 100℃搅拌至溶解，再加入 10g 活性炭，保温搅拌 0.5 小时，降温至 40℃后过滤，得到聚酰胺澄清溶液；再将聚酰胺澄清溶液通入 4000g 去离子水中，析出回收聚酰胺 PA12。将干燥后的回收聚酰胺 PA12 与 0.8g 光稳定剂 A 通过双螺杆挤出机挤出造粒（螺杆长径比为 45: 1，一区 170℃，二区 180℃，三区 190℃，四区 205℃，五区 215℃，六区 225℃，七区 235℃，八区 240℃，九区 245℃，机头温度 240℃，转速为 350 转/分），再将粒料在液氮中低温冷冻至-120℃以下，使之实现脆化易粉碎状态，再将冷冻好的粒料投入低温粉碎机腔体内，通过叶轮高速旋转进行粉碎加工；由气流筛分机进行分级并收集，选择粒度在 120~400 目范围内的 3D 打印粉末。

表 1：实施例和对比例 3D 打印粉末各项性能测试结果

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
光稳定剂孔洞粒径, um	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
3D 打印粉流动性测试, s/50g	9.4	9.5	9.1	9.2	9.1	9.6	9.0
3D 打印粉末粒径测试 d(0.1), 微米	18.5	19.0	18.2	17.3	19.2	18.4	16.5
3D 打印粉末粒径测试 d(0.9), 微米	103.7	103.5	108.4	109.2	102.5	109.0	108.6
3D 打印粉末堆积密度测试, g/cm ³	0.46	0.52	0.51	0.49	0.50	0.47	0.52

续表 1:

	实施例 8	实施例 9	实施例 10	对比例 1	对比例 2	对比例 3
光稳定剂孔洞粒径, um	<10	<5	<5	>10	>10	>10
3D 打印粉流动性测试, s/50g	9.3	7.8	8.2	19.2	25.1	29.7
3D 打印粉末粒径测试 d(0.1), 微米	19.6	25.6	27.4	10.5	11.6	9.7
3D 打印粉末粒径测试 d(0.9), 微米	100.5	87.8	88.2	482.0	410.7	435.5
3D 打印粉末堆积密度测试, g/cm ³	0.64	0.55	0.60	0.40	0.41	0.39

从对比例 1-3 可知，通过其他方法得到的 3D 打印粉末，其基体中的光稳定剂孔洞粒径 >5 微米，并且流动性低，粒径分布不均匀也导致了堆积密度较低。

权 利 要 求 书

1. 一种 3D 打印粉末，其特征在于，按重量份计，包括以下组分：

聚酰胺树脂 100 份；

光稳定剂 0.1-4 份；

所述的光稳定剂的粒径均以小于 10 微米的形态分散于聚酰胺树脂基体中；3D 打印粉末的粒径分布范围是 $d(0.1) < 20$ 微米且 $d(0.9) < 110$ 微米，粉体流动性为 $\leq 10s/50g$ ，堆积密度 $0.45-0.65g/cm^3$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的 3D 打印粉末，其特征在于，所述的光稳定剂选自以下化合物中的至少一种：

光稳定剂 1：2-(2H-苯并三唑-2)-4,6-二(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚；

光稳定剂 2：双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯；

光稳定剂 3：3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸正十六酯；

光稳定剂 4：2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三氮唑；

光稳定剂 5：2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑；

光稳定剂 6：双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)2-丁基-2-[(4-羟基-3,5-二叔丁基-苯基)甲基]丙二酸酯；

光稳定剂 7：N,N'-1,2-乙烷二基二(1,3-丙二胺)与环己烷和过氧化 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的反应产物；

光稳定剂 8：2-胍基-2-氧代-N-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)乙酰胺。

3. 根据权利要求 1 所述的 3D 打印粉末，其特征在于，光稳定剂在聚酰胺树脂基体中分布是通过以下方法检测：将 3D 打印粉末以 3D 打印方式制成样条，截取样条中的一段置于溶液（选自氯仿、甲苯、DMF、乙酸乙酯、丙酮中的一种或多种的共混）中浸泡 24 小时溶解样条表面的光稳定剂但是上述溶剂不溶解聚酰胺，之后用扫描电子显微镜观察样条截面形貌。

4. 根据权利要求 1 所述的 3D 打印粉末，其特征在于，所述的光稳定剂的粒径均以小于 10 微米的形态分散于聚酰胺树脂基体中，并且 3D 打印粉末的粒径分布范围是 $d(0.1) < 30$ 微米且 $d(0.9) < 90$ 微米，粉体流动性为 $\leq 9s/50g$ ，堆积密度 $0.53-0.62g/cm^3$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的 3D 打印粉末，其特征在于，所述的聚酰胺树脂选自脂肪族聚酰胺、半芳香族聚酰胺中的至少一种；所述的脂肪族聚酰胺选自 PA6、PA66、PA12、PA1010、PA1012、PA11、PA610、PA69、PA1212 中的至少一种；所述的半芳香族聚酰胺选自 PA5T、PA6T610、PA6T6I、PA6T1010、PA10T、PA10T10I、PA10T1010、PA10T1012、PA10T6T 中的至少一种。

6. 权利要求 1-5 任一项所述的 3D 打印粉末的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(A) 将聚酰胺原料加入复配溶剂中，加热达到 50℃至溶液回流的温度并搅拌至溶解（如有不溶物，增加过滤工序将不溶物滤除；如溶液颜色较深，则增加脱色处理工序），得到聚酰胺澄清溶液；

(B) 将光稳定剂加入聚酰胺澄清溶液中，搅拌至溶解，得到紫外稳定功能性聚酰胺溶液；

(C) 将光稳定功能性聚酰胺溶液以喷雾方式喷入去离子水中，析出 3D 打印粉末，期间，去离子水的温度为 0-60℃范围内；

所述的复配溶剂，按重量份计，包括 10-30 份苯酚、15-40 份甲苯；聚酰胺原料与复配溶剂重量比为 1:10-1:2；析出过程中，光稳定功能性聚酰胺溶液与去离子水的重量比为 1:5-1:50。

7. 根据权利要求 6 所述的 3D 打印粉末的制备方法，其特征在于，脱色处理工序为加入脱色剂，将溶液升温达到 50℃至复配溶剂回流温度保持 0.5-2 小时，再降温至低于 50℃后过滤。

8. 根据权利要求 7 所述的 3D 打印粉末的制备方法，其特征在于，所述的脱色剂选自活性炭、活性白土中的至少一种。

9. 根据权利要求 6 所述的 3D 打印粉末的制备方法，其特征在于，步骤（A）将溶液加热达到 100℃至溶液回流温度，步骤（C）中，析出 3D 打印粉末时，去离子水的温度为 20-50℃范围内。

10. 根据权利要求 5 所述的 3D 打印粉末的制备方法，其特征在于，所述的聚酰胺原料来源于聚酰胺新料、聚酰胺回收料、聚酰胺废料中的至少一种；聚酰胺新料是新合成得到的，其中含有大于等于 99wt%的聚酰胺树脂；聚酰胺回收料是将聚酰胺废料通过回收工艺处理得到的聚酰胺，其中含有大于等于 99wt%的聚酰胺树脂；聚酰胺废料为报废丢弃的聚酰胺制品，其中聚酰胺树脂含量范围是 25-90wt%。

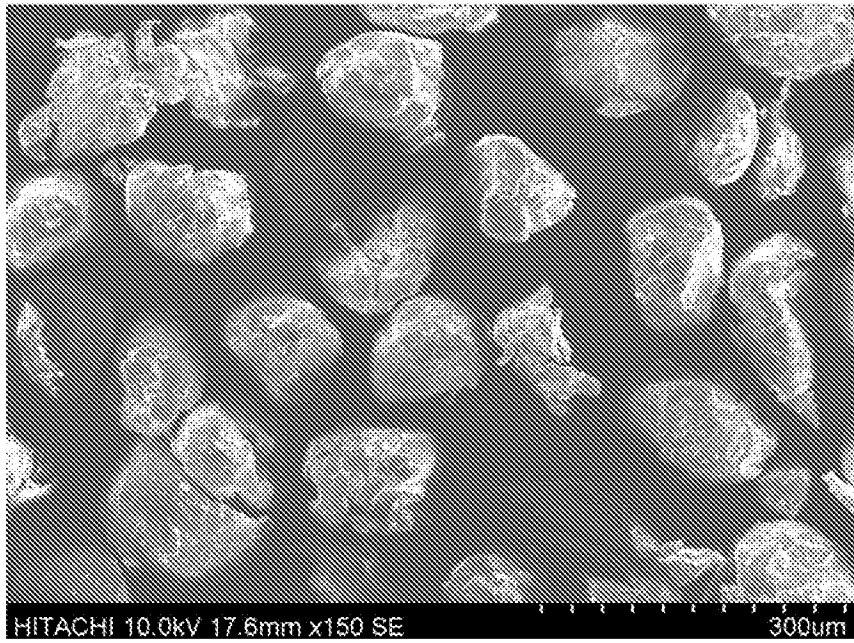


图 1

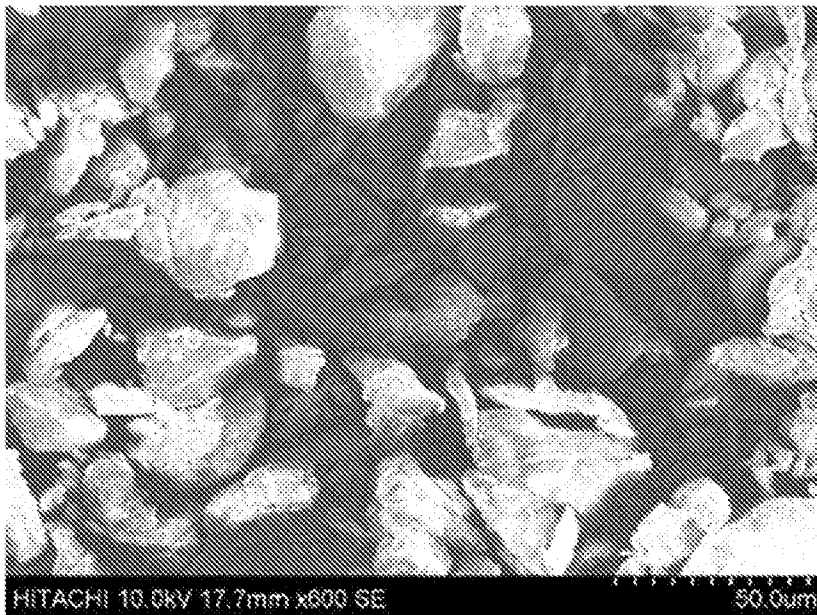


图 2

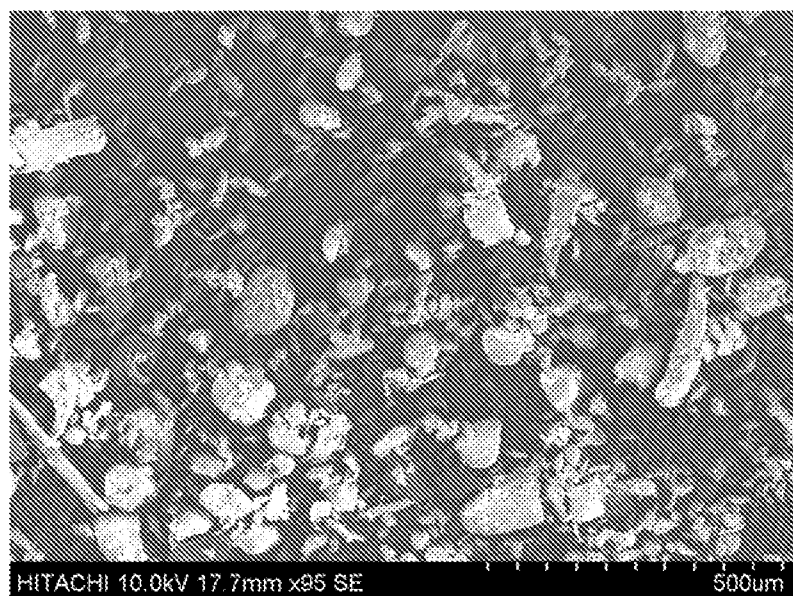


图 3

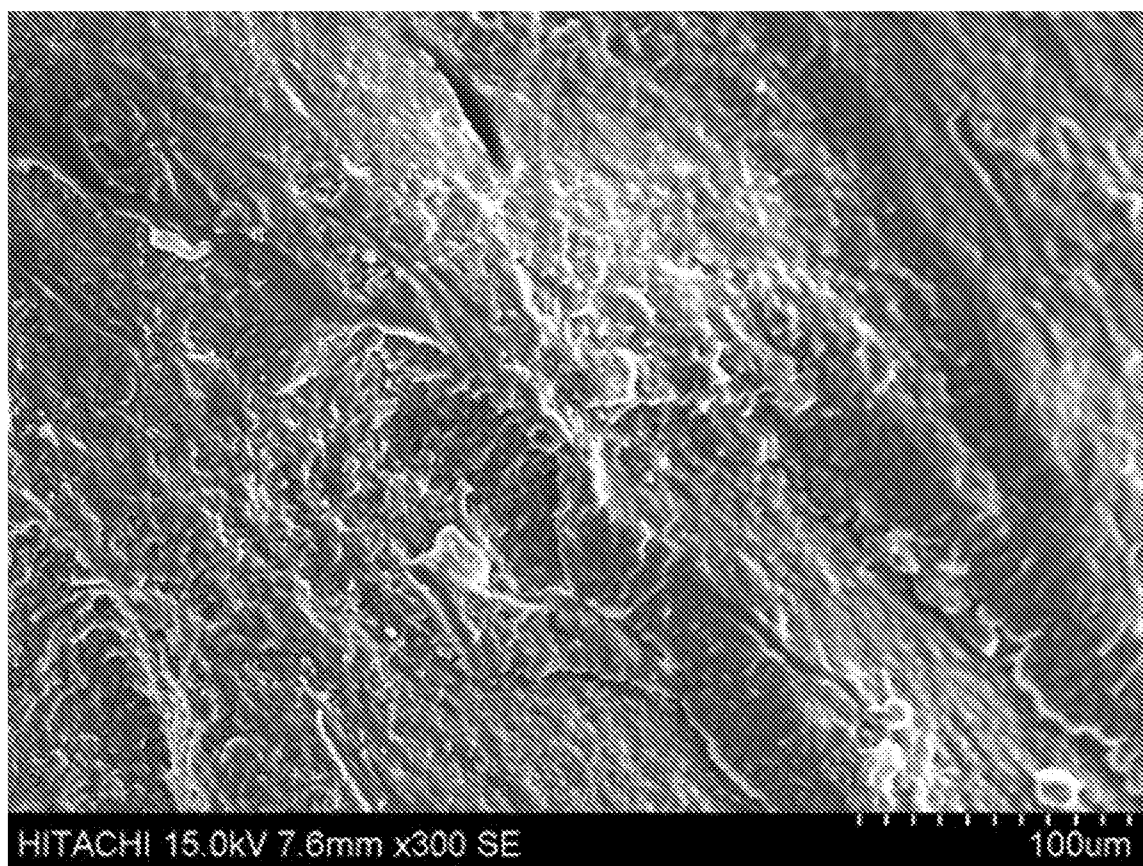


图 4

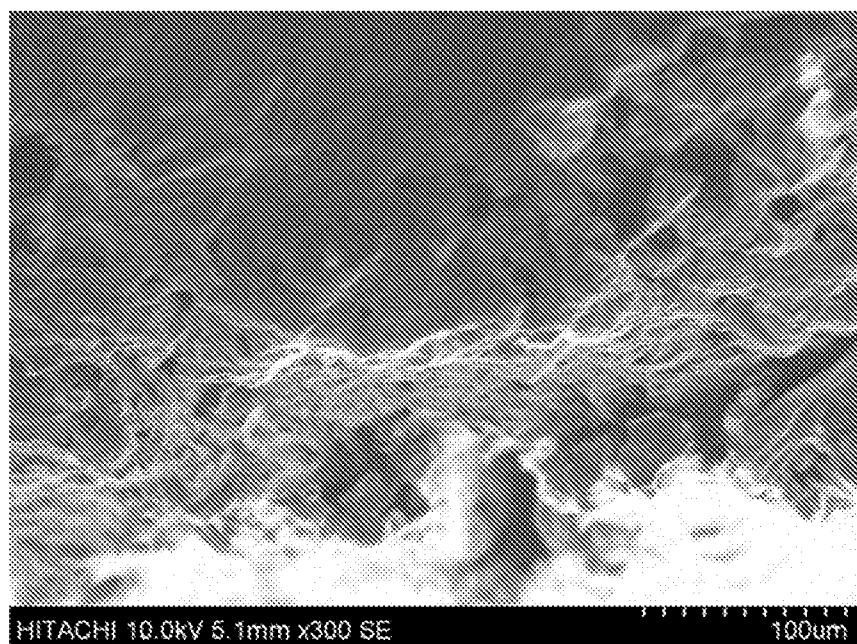


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/140809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 77/02(2006.01)i; C08L 77/06(2006.01)i; C08K 7/24(2006.01)i; C08K 5/134(2006.01)i; C08K 5/3435(2006.01)i;
C08K 5/3475(2006.01)i; B33Y 70/10(2020.01)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,C08K,B33Y

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: 聚酰胺, 尼龙, 3D, 三维, 打印, 激光烧结, 增材, 沉积, 层积, 流动, 堆积密度, 堆密度, 松装密度, 振实密度, 体积密度, D10, D90, D0.1, D0.9, 光, 稳定剂, 吸收剂, 溶剂, 溶解, 溶液, 喷雾, polyamide?, nylon, three dimension+, print+, laser sinter+, additive manufact+, FDM, deposition, flow+, fluidity, bulk density, light, stabiliz+, absorb+, solvent?, solution?, spray+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 111995862 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 27 November 2020 (2020-11-27) claims 1-10	1-10
X	CN 104910613 A (QINGDAO UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY et al.) 16 September 2015 (2015-09-16) description, paragraphs [0004]-[0037]	1-10
X	CN 107057090 A (WANHUA CHEMICAL GROUP CO., LTD.) 18 August 2017 (2017-08-18) description, paragraphs [0008]-[0032]	1-10
A	CN 102311637 A (HUNAN FARSOON HIGH-TECH CO., LTD.) 11 January 2012 (2012-01-11) entire document	1-10
A	CN 104250437 A (HEFEI GENIUS ADVANCED MATERIAL CO., LTD.) 31 December 2014 (2014-12-31) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “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)
 “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

“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
 “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
 “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
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 March 2021

Date of mailing of the international search report

01 April 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China**

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/140809

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105542200 A (FUJIAN RUISEN NEW MATERIALS CO., LTD.) 04 May 2016 (2016-05-04) entire document	1-10
A	CN 1760238 A (ZIBO GUANGTONG CHEMICAL CO., LTD.) 19 April 2006 (2006-04-19) entire document	1-10
A	CN 110885456 A (WANHUA CHEMICAL GROUP CO., LTD. et al.) 17 March 2020 (2020-03-17) entire document	1-10
A	CN 102399371 A (HUNAN FARSOON HIGH-TECH CO., LTD.) 04 April 2012 (2012-04-04) entire document	1-10
A	KR 20100026038 A (UNIV HOSEO ACAD COOP FOUND) 10 March 2010 (2010-03-10) entire document	1-10
A	JP 2010189610 A (IDEMITSU TECHNOFINE CO., LTD.) 02 September 2010 (2010-09-02) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/140809

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111995862	A	27 November 2020	None			
CN	104910613	A	16 September 2015	CN	104910613	B	25 August 2017
CN	107057090	A	18 August 2017	CN	107057090	B	23 July 2019
CN	102311637	A	11 January 2012	CN	102311637	B	06 January 2016
CN	104250437	A	31 December 2014	None			
CN	105542200	A	04 May 2016	CN	105542200	B	24 November 2017
CN	1760238	A	19 April 2006	CN	100358939	C	02 January 2008
CN	110885456	A	17 March 2020	None			
CN	102399371	A	04 April 2012	CN	102399371	B	04 November 2015
KR	20100026038	A	10 March 2010	KR	100991569	B1	04 November 2010
JP	2010189610	A	02 September 2010	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/140809

A. 主题的分类

C08L 77/02(2006.01)i; C08L 77/06(2006.01)i; C08K 7/24(2006.01)i; C08K 5/134(2006.01)i; C08K 5/3435(2006.01)i; C08K 5/3475(2006.01)i; B33Y 70/10(2020.01)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)

C08L, C08K, B33Y

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, EPDOC: 聚酰胺, 尼龙, 3D, 三维, 打印, 激光烧结, 增材, 沉积, 层积, 流动, 堆积密度, 堆密度, 松装密度, 振实密度, 体积密度, D10, D90, D0.1, D0.9, 光, 稳定剂, 吸收剂, 溶剂, 溶解, 溶液, 喷雾, polyamide?, nylon, three dimension+, print+, laser sinter+, additive manufact+, FDM, deposition, flow+, fluidity, bulk density, light, stabiliz+, absorber+, solvent?, solution?, spray+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 111995862 A (金发科技股份有限公司) 2020年 11月 27日 (2020 - 11 - 27) 权利要求1-10	1-10
X	CN 104910613 A (青岛科技大学等) 2015年 9月 16日 (2015 - 09 - 16) 说明书[0004]-[0037]段	1-10
X	CN 107057090 A (万华化学集团股份有限公司) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 说明书[0008]-[0032]段	1-10
A	CN 102311637 A (湖南华曙高科技有限责任公司) 2012年 1月 11日 (2012 - 01 - 11) 全文	1-10
A	CN 104250437 A (合肥杰事杰新材料股份有限公司) 2014年 12月 31日 (2014 - 12 - 31) 全文	1-10
A	CN 105542200 A (福建瑞森新材料股份有限公司) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 全文	1-10

☒ 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

2021年 3月 24日

国际检索报告邮寄日期

2021年 4月 1日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(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 62084436

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 1760238 A (淄博广通化工有限责任公司) 2006年 4月 19日 (2006 - 04 - 19) 全文	1-10
A	CN 110885456 A (万华化学集团股份有限公司等) 2020年 3月 17日 (2020 - 03 - 17) 全文	1-10
A	CN 102399371 A (湖南华曙高科技有限责任公司) 2012年 4月 4日 (2012 - 04 - 04) 全文	1-10
A	KR 20100026038 A (UNIV HOSEO ACAD COOP FOUND) 2010年 3月 10日 (2010 - 03 - 10) 全文	1-10
A	JP 2010189610 A (IDEMITSU TECHNOFINE CO LTD) 2010年 9月 2日 (2010 - 09 - 02) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/140809

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	111995862	A	2020年 11月 27日	无	
CN	104910613	A	2015年 9月 16日	CN 104910613	B 2017年 8月 25日
CN	107057090	A	2017年 8月 18日	CN 107057090	B 2019年 7月 23日
CN	102311637	A	2012年 1月 11日	CN 102311637	B 2016年 1月 6日
CN	104250437	A	2014年 12月 31日	无	
CN	105542200	A	2016年 5月 4日	CN 105542200	B 2017年 11月 24日
CN	1760238	A	2006年 4月 19日	CN 100358939	C 2008年 1月 2日
CN	110885456	A	2020年 3月 17日	无	
CN	102399371	A	2012年 4月 4日	CN 102399371	B 2015年 11月 4日
KR	20100026038	A	2010年 3月 10日	KR 100991569	B1 2010年 11月 4日
JP	2010189610	A	2010年 9月 2日	无	