

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4589321号
(P4589321)

(45) 発行日 平成22年12月1日(2010.12.1)

(24) 登録日 平成22年9月17日(2010.9.17)

(51) Int.Cl.	F I
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00
CO8K 5/521 (2006.01)	CO8K 5/521
CO8L 77/02 (2006.01)	CO8L 77/02
CO8L 77/06 (2006.01)	CO8L 77/06
CO8J 3/12 (2006.01)	CO8J 3/12 CERZ
請求項の数 36 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2006-521562 (P2006-521562)	(73) 特許権者	501073862
(86) (22) 出願日	平成16年6月3日(2004.6.3)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2006-528717 (P2006-528717A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公表日	平成18年12月21日(2006.12.21)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラッセ 1-11
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/051009		Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(87) 国際公開番号	W02005/010087	(74) 代理人	100061815
(87) 国際公開日	平成17年2月3日(2005.2.3)		弁理士 矢野 敏雄
審査請求日	平成18年9月4日(2006.9.4)	(74) 代理人	100094798
(31) 優先権主張番号	10333936.1		弁理士 山崎 利臣
(32) 優先日	平成15年7月25日(2003.7.25)	(74) 代理人	100099483
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 久野 琢也
(31) 優先権主張番号	102004001324.1		
(32) 優先日	平成16年1月8日(2004.1.8)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリマー及びポリリン酸アンモニウム含有防炎加工剤の粉末状組成物、その製造方法及びこの粉末から製造された成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ラビッド - プロトタイピング - 又はラビッド - マニファクチャリング - 用途のための粉末状組成物において、
粉末が、少なくとも 1 つのポリマー及びポリリン酸アンモニウムを有する少なくとも 1 つの防炎加工剤及び 150 μm の最大粒度を有し、前記粉末がポリリン酸アンモニウム含有防炎加工剤及びポリマー粒子の混合物又は混入されたポリリン酸アンモニウム含有防炎加工剤を有するポリマー粒子もしくはポリマー粉末を有することを特徴とする、粉末状組成物。

【請求項 2】

ポリマーが、粉碎、沈殿及び / 又はアニオン重合又はそれらからなる組合せによるか又は引き続き分別により製造されたものである、請求項 1 記載の粉末状組成物。

【請求項 3】

ポリマーが、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ - (N - メチルメタクリルイミド) (PMMA)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、イオノマー、ポリアミド、コポリエステル、コポリアミド、ターポリマー、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン - コポリマー (ABS) 又はそれらの混合物から選択されるホモポリマー又はコポリマーである、請求項 1 又は 2 記載の粉末状組成物。

【請求項 4】

10

20

粉末が、ポリアミド 6 1 2、ポリアミド 1 1 又はポリアミド 1 2 又は前記のポリアミドをベースとするコポリアミドを有している、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の粉末状組成物。

【請求項 5】

ポリマーが 5 0 ~ 3 5 0 の熔融温度を有している、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の粉末状組成物。

【請求項 6】

ポリマーが 7 0 ~ 2 0 0 の熔融温度を有している、請求項 5 記載の粉末状組成物。

【請求項 7】

粉末が 2 0 ~ 1 0 0 μm の平均粒度を有している、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の粉末状組成物。 10

【請求項 8】

付加的に少なくとも 1 つの助剤及び / 又は少なくとも 1 つの充填剤及び / 又は少なくとも 1 つの顔料を有している、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の粉末状組成物。

【請求項 9】

助剤として流動助剤を有している、請求項 8 記載の粉末状組成物。

【請求項 10】

ポリリン酸アンモニウムがリン 1 0 ~ 3 5 質量%を有している、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の粉末状組成物。

【請求項 11】

防炎加工成分がポリリン酸アンモニウムに加えてポリアルコール又はペンタエリトリール及び / 又はメラミンを有している、請求項 1 から 1 0 までのいずれか 1 項記載の粉末状組成物。 20

【請求項 12】

粉末が、粉末状で 1 ~ 5 0 μm の平均粒度を有する防炎加工成分を有している、請求項 1 から 1 1 までのいずれか 1 項記載の粉末状組成物。

【請求項 13】

防炎加工成分が粉末状でかつコーティングされて存在している、請求項 1 から 1 2 までのいずれか 1 項記載の粉末状組成物。

【請求項 14】

粉末が、粉末中に存在しているポリアミドの総和に対して金属せっけん 0 . 0 1 ~ 3 0 質量%を有している、請求項 1 から 1 3 までのいずれか 1 項記載の粉末状組成物。 30

【請求項 15】

粉末が粉末中に存在しているポリアミドの総和に対して金属せっけん 0 . 5 ~ 1 5 質量%を有している、請求項 1 4 記載の粉末状組成物。

【請求項 16】

粉末が、微粒状の金属せっけん粒子及びポリアミド粒子の混合物を有している、請求項 1 から 1 4 までのいずれか 1 項記載の粉末状組成物。

【請求項 17】

粉末が、ポリアミド粒子中へ混入された金属せっけんを有している、請求項 1 から 1 4 までのいずれか 1 項記載の粉末状組成物。 40

【請求項 18】

金属せっけんが、そのもととなるアルカンモノカルボン酸又はダイマー酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩である、請求項 1 から 1 7 までのいずれか 1 項記載の粉末状組成物。

【請求項 19】

金属せっけんが、そのもととなるアルカンモノカルボン酸又はダイマー酸のナトリウム塩又はカルシウム塩である、請求項 1 から 1 8 までのいずれか 1 項記載の粉末状組成物。

【請求項 20】

少なくとも 1 つのポリマーを、ポリリン酸アンモニウムを有する防炎加工剤と混合する 50

ことを特徴とする、請求項 1 から 19 までのいずれか 1 項記載の粉末状組成物の製造方法。

【請求項 21】

再沈殿又は粉碎により得られたポリマー粉末をドライブレンドにおいてポリリン酸アンモニウムを有する防災加工剤と混合する、請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】

ポリリン酸アンモニウムを有する防災加工剤をポリマーのメルト中へ配合導入し、得られた混合物を粉碎により粉末に加工する、請求項 20 記載の方法。

【請求項 23】

ラピッド - プロトタイピング - 又はラピッド - マニファクチャリング - 方法により成形体を製造するための、請求項 1 から 19 までのいずれか 1 項記載の粉末状組成物の使用。

10

【請求項 24】

成形体の製造を、選択的レーザー焼結、粉末の結合の選択的阻害、3D - 印刷又はマイクロ波法により行う、請求項 23 記載の使用。

【請求項 25】

請求項 1 記載の粉末状組成物からラピッド - プロトタイピング - 又はラピッド - マニファクチャリング - 方法により製造された成形体。

【請求項 26】

カルボンアミド - 基 1 つ当たり炭素原子少なくとも 8 個を有するポリアミドを有している、請求項 25 記載の成形体。

20

【請求項 27】

ポリアミド 612、ポリアミド 11 及び / 又はポリアミド 12 又はこれらのポリアミドをベースとするコポリアミドを有している、請求項 25 又は 26 記載の成形体。

【請求項 28】

存在している成分の総和に対してポリリン酸アンモニウムを有する防災加工剤 5 ~ 50 質量%を有している、請求項 25 から 27 までのいずれか 1 項記載の成形体。

【請求項 29】

存在しているポリマーの総和に対してポリリン酸アンモニウムを有する防災加工剤 30 ~ 35 質量%を有している、請求項 28 記載の成形体。

30

【請求項 30】

充填剤及び / 又は顔料を有している、請求項 25 から 29 までのいずれか 1 項記載の成形体。

【請求項 31】

粉末中に存在しているポリアミドの総和に対して金属せっけん 0.01 ~ 30 質量%を有している、請求項 25 から 30 までのいずれか 1 項記載の成形体。

【請求項 32】

粉末中に存在しているポリアミドの総和に対して金属せっけん 0.5 ~ 15 質量%を有している、請求項 25 から 31 までのいずれか 1 項記載の成形体。

【請求項 33】

微粒状の金属せっけん粒子及びポリアミド粒子の混合物を有している、請求項 25 から 32 までのいずれか 1 項記載の成形体。

40

【請求項 34】

粉末がポリアミド粒子中へ混入された金属せっけんを有している、請求項 25 から 33 までのいずれか 1 項記載の成形体。

【請求項 35】

金属せっけんが、そのもととなるアルカンモノカルボン酸又はダイマー酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩である、請求項 25 から 34 までのいずれか 1 項記載の成形体。

【請求項 36】

50

金属せっけんが、そのもととなるアルカンモノカルボン酸又はダイマー酸のナトリウム塩又はカルシウム塩である、請求項 25 から 35 までのいずれか 1 項記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 1 つのポリマー及び少なくとも 1 つのポリリン酸アンモニウム含有防炎加工剤を有しているポリマー粉末、この粉末の製造方法並びにこの粉末の層状施与 (schichtweise Auftragung) 及び融解により製造された成形体に関する。

【0002】

プロトタイプのスपीディーな準備は、ごく最近にしばしば課される課題である。その場合にその柔軟性に基づいて、特に、粉末状材料を層状に施与し、かつ選択的に溶融させるか又は結合させる方法に焦点が合っている。

【0003】

ラピッドプロトタイピング (Rapid Prototypings) の目的のために特に好適である方法は、選択的レーザー - 焼結である。この方法の場合に、プラスチック粉末は室中で選択的に短時間レーザー光線で露光され、それによりレーザー光線が命中した粉末 - 粒子は溶融する。溶融した粒子は互いに溶け合い、かつ迅速に再び固体の塊へと凝固する。常に新しく施与された層を繰り返し露光することにより、この方法を用いて複雑なジオメトリの三次元物体も単純かつ迅速に製造されることができ。

【0004】

粉末状ポリマーから成形体を製造するためのレーザー - 焼結の方法 (ラピッドプロトタイピング) は、明細書 US 6,136,948 及び WO 96/06881 (双方とも DTM Corporation) に詳しく記載されている。多数のポリマー及びコポリマー、例えばポリアセテート、ポリプロピレン、ポリエチレン、イオノマー及びポリアミドは、この用途に使用されることができ。

【0005】

実地において、レーザー - 焼結の際にとりわけポリアミド 12 - 粉末 (PA 12) は、成形体、特に工業用構造部材、の製造に有用であることが分かっている。PA - 12 粉末から製造された部材は、機械的応力に関して課される高い要求に応じ、それゆえ、それらの性質において、押出し又は射出成形により製造される、後の連続生産部材 (Serienteile) に特に近似する。

【0006】

その場合に好適であるのは、 $50 \sim 150 \mu\text{m}$ の平均粒度 (d_{50}) を有する PA 12 - 粉末であり、これは例えば DE 197 08 946 又はまた DE 44 21 454 により得られる。好ましくはその場合に、EP 0 911 142 に記載されているような、 $185 \sim 189$ の溶融温度、 $112 \pm 17 \text{ J/g}$ の溶融エンタルピー及び $138 \sim 143$ の凝固温度を有するポリアミド 12 粉末が使用される。

【0007】

他の好適な方法は、WO 01/38061 又は EP 1 015 214 に記載されたような、SIV - 法である。双方の方法は、粉末を溶融結着させる (Aufschmelzen) ために平面状赤外加熱を用いて作業する。溶融結着の選択性は、一番目の方法の場合に抑制剤の施与により、二番目の方法の場合にマスキングにより達成される。市場において大きく受け入れられている別の方法は、EP 0 431 924 による 3D - 印刷であり；そこで成形体は粉末層上に選択的に施与された結合剤の硬化により生じる。別の方法は DE 103 11 438 に記載されている。この場合に、融解に必要とされるエネルギーはマイクロ波発振器により導入され、かつ選択性はサセプタ (Suszeptors) の施与により達成される。

【0008】

前記のラピッド - プロトタイピング - もしくはラピッド - マニファクチャリング (Rapid-Manufacturing) - 法 (RP - 又は RM - 法) のためには、粉末状の基体、特に、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチ

10

20

30

40

50

レン、ポリカーボネート、ポリ - (N - メチルメタクリルイミド) (P M M I)、ポリメタクリル酸メチル (P M M A)、イオノマー、ポリアミド、コポリエステル、コポリアミド、ターポリマー、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン - コポリマー (A B S) 又はそれらの混合物から好ましくは選択される、ポリマー又はコポリマーが使用されることができる。

【 0 0 0 9 】

公知のポリマー粉末の既に良好な性質にもかかわらず、そのような粉末を用いて製造された成形体は依然として幾つかの欠点を有する。現在使用されるポリマー粉末の場合に不利であるのは特に、それらの容易な引火性及び可燃性である。このことは、現在、小ロット (Kleinserien) における、例えば航空機組立における使用のための前記方法の使用を妨げる。

10

【 0 0 1 0 】

故に、本発明の課題はポリマー粉末を提供することであり、前記粉末はそれから前記方法の 1 つを用いて製造された部材のより乏しい引火性を可能にする。

【 0 0 1 1 】

意外なことに、目下、特許請求の範囲に記載されたように、ポリマー又はコポリマーへのポリリン酸アンモニウム含有防災加工剤の添加により粉末状組成物 (粉末) が製造されることができ、前記組成物から成形体が、選択的に領域が熔融結着されるか又は互いに結合されることによる、積層造形法 (schichtweise arbeitendes Verfahren) により製造されることができ、前記成形体は、従来のポリマー粉末からなる成形体よりも明らかにより乏しい引火性及び可燃性である。

20

【 0 0 1 2 】

故に、本発明の対象は、選択的に粉末の部分が互いに結合されることによる、三次元対象物の積層構造化 (schichtweisen Aufbau) のための方法において加工するための、粉末状組成物、特に構造用粉末 (Baupulver) もしくはラピッド - プロトタイピング - 又はラピッド - マニファクチャリング - 用途のためのラピッド - プロトタイピング - 及びラピッド - マニファクチャリング - 粉末 (R P - / R M - 粉末) であり、前記粉末状組成物は、粉末が少なくとも 1 つのポリマー及びポリリン酸アンモニウムを有する少なくとも 1 つの防災加工剤及び 1 5 0 μ m の最大粒度を有することにより特徴付けられている。

【 0 0 1 3 】

30

同じように、本発明の対象は本発明による粉末 (粉末状組成物) の製造方法であり、前記方法はポリマーとポリリン酸アンモニウムを有する防災加工剤との粉末状混合物が製造されることにより特徴付けられている。

【 0 0 1 4 】

そのうえ、本発明の対象は、積層造形しかつ選択的に粉末を結合させる方法により成形体を製造するための本発明による粉末の使用、並びに選択的に粉末の部分が互いに結合されることにより、かつポリリン酸アンモニウムを有する少なくとも 1 つの防災加工剤及び少なくとも 1 つのポリマーを有することにより特徴付けられている、三次元対象物の積層構造化のための方法により製造された成形体である。

【 0 0 1 5 】

40

本発明による粉末は、使用された粉末の部分が選択的に互いに結合されることによる、三次元対象物の積層構造化のための前記のような R P - 又は R M - 法により、より乏しい可燃性及び引火性を有する成形体が前記粉末から製造されることができるという利点を有する。同時に、成形体の機械的性質は本質的に保持される。それゆえ、可燃性に関する、劣悪な等級に基づいてこれまで不可能であった適用分野が開かれる。粉末中のポリリン酸アンモニウムを有する防災加工剤の最小含量を遵守する場合に、U L 9 4 (Underwriters Laboratories Inc、試験方法 94V) による段階 V 0 への完成した成形体の等級ですら達成されることができ、特に意外であった。

【 0 0 1 6 】

そのうえ、意外なことに、本発明による粉末から製造された成形体が、変わらずに良好

50

であるか又はそれどころか改善された機械的性質を、特に高められた弾性率、引張強さ及び密度に関して有することが確かめられることができた。成形体の外観も、良好な品質、例えば良好な寸法安定性及び表面品質を示す。

【 0 0 1 7 】

本発明による粉末並びにその製造方法は以下に記載されるが、本発明をこれに限定するものではない。

【 0 0 1 8 】

選択的に粉末の部分が互いに結合されることによる、三次元対象物の積層構造化のための方法において加工するための、本発明による構造用粉末もしくは本発明による粉末状組成物は、前記粉末が、少なくとも1つのポリマー及びポリリン酸アンモニウムを有する少なくとも1つの防災加工剤及び 150 μm 、好ましくは20 ~ 100 μm の最大粒度を有することに特徴付けられる。前記粉末は、これらの方法において好ましくはエネルギー導入により、特に好ましくは熱作用により、結合され、その場合に粒子は互いに融解又は焼結により結合される。同じように、前記粉末は、前記粒子が化学反応により互いにか又は結合剤を用いてか又は物理的手段、好ましくは乾燥又は接着により結合されることによる方法において使用可能である。個々の方法についての詳細は、前記の明細書から引用されることができる。

【 0 0 1 9 】

ポリマー及びまた防災加工剤は本発明による粉末中に、それぞれの粉末の混合物として、又は大多数の粒子又は各粒子がポリマー並びに防災加工剤を有する粉末として存在している。そのような粉末の場合に、防災加工剤は粒子中に均一に分布されていてよい。又はしかし粒子の中心にか又は粒子の表面上に豊富化されていてよい。

【 0 0 2 0 】

前記粉末はポリマーとして好ましくは、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ - (N - メチルメタクリルイミド) (P M M I)、ポリメタクリル酸メチル (P M M A)、イオノマー、ポリアミド、コポリエステル、コポリアミド、ターポリマー、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン - コポリマー (A B S) 又はそれらの混合物から選択されるホモポリマー又はコポリマーを有する。特に好ましくは本発明による粉末は、50 ~ 350、好ましくは70 ~ 200 の熔融温度を有するポリマーを有する。

【 0 0 2 1 】

本発明による粉末中に存在しているポリマーは特に、粉碎、沈殿及び / 又はアニオン重合又はそれらからなる組合せによるか又は引き続き分別により製造されることができる。

【 0 0 2 2 】

本発明による粉末は好ましくは、特に粉末が選択的レーザー - 焼結に使用されるべきである場合には、少なくとも1つのポリアミドを有する。ポリアミドとして、本発明による粉末は好ましくは、カルボンアミド - 基1つ当たり炭素原子少なくとも8個を有するポリアミドを有する。好ましくは、本発明による粉末は、カルボンアミド - 基1つ当たり炭素原子9個又はそれ以上を有する少なくとも1つのポリアミドを有する。極めて特に好ましくは、粉末は、ポリアミド612 (P A 612)、ポリアミド11 (P A 11) 及びポリアミド12 (P A 12) 又は前記のポリアミドをベースとするコポリアミドから選択される少なくとも1つのポリアミドを有する。本発明による粉末は好ましくは、未調節の (ungerichtetes) ポリアミドを有する。

【 0 0 2 3 】

レーザー焼結のためには、185 ~ 189、好ましくは186 ~ 188 の熔融温度、112 \pm 17 J / g、好ましくは100 ~ 125 J / g の熔融エンタルピー及び133 ~ 148、好ましくは139 ~ 143 の凝固温度を有するポリアミド12焼結粉末が特に適している。本発明による焼結粉末のもととなるポリアミド粉末の製造方法は一般的に公知であり、かつ P A 12 の場合に例えば、明細書DE 29 06 647、DE 35 10 687、DE 35 10 691及びDE 44 21 454から引用されることができ、それらの内容は本発明の開示内

10

20

30

40

50

容の一部であるべきである。必要とされるポリアミドグラニュールは、多様な製造者から購入されることができ、例えばポリアミド 1 2 グラニュールはDegussa AGから商標名VES TAMIDで提供されている。

【 0 0 2 4 】

同様に特に好適であるのは、1 8 5 ~ 1 8 9 、好ましくは1 8 6 ~ 1 8 8 の熔融温度、 120 ± 17 J / g、好ましくは1 1 0 ~ 1 3 0 J / gの熔融エンタルピー及び1 3 0 ~ 1 4 0 、好ましくは1 3 5 ~ 1 3 8 の凝固温度及び好ましくはまた1 3 5 ~ 1 4 0 のエージング後の結晶化温度を有するポリアミド 1 2 である。これらの測定値の決定は、EP 0 911 142に記載されたようにD S Cを用いて行った。

【 0 0 2 5 】

三次元対象物を製造するためにレーザーを用いずに作業する方法のためには、コポリマー、特にコポリアミドを有する粉末が特に好適である。

【 0 0 2 6 】

本発明による粉末は、粉末中に存在しているポリマーの総和に対して、有利にはポリリン酸アンモニウムを有する防災加工剤 5 ~ 5 0 質量%、好ましくはポリリン酸アンモニウム含有防災加工剤 1 0 ~ 4 0 質量%、特に好ましくはポリリン酸アンモニウム含有防災加工剤 2 0 ~ 3 5 質量%及び極めて特に好ましくはポリリン酸アンモニウム含有防災加工剤 2 3 ~ 3 4 質量%を有する。示される範囲は其の際に、粉末中のポリリン酸アンモニウム含有防災加工剤の全含量に関するものであり、其の際に粉末は成分からなる全ての量のことである。

【 0 0 2 7 】

本発明による粉末は、ポリリン酸アンモニウム含有防災加工剤及びポリマー粒子の混合物又はしかし混入されたポリリン酸アンモニウム含有防災加工剤を有するポリマー粒子もしくはポリマー粉末を有してよい。成分からなる全ての量に対して 5 質量%未満のポリリン酸アンモニウム含有防災加工剤の割合の場合に、難引火性及び不燃性の所望の効果は明らかに減少する。成分からなる全ての量に対して 5 0 質量%を上回るポリリン酸アンモニウム含有防災加工剤の割合の場合に、そのような粉末から製造された成形体の機械的性質、例えば破断伸び (Reissdehnung) は明らかに悪化する。

【 0 0 2 8 】

粉末がポリマー粒子及びポリリン酸アンモニウム含有防災加工剤の混合物を有する場合には、ポリマー粒子は、1 5 0 μ mの最大粒度、好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 μ m及び特に好ましくは 4 5 ~ 8 0 μ mの平均粒度を有する。ポリリン酸アンモニウム含有防災加工剤は好ましくは、ポリマー粒子もしくはポリマー粉末の平均粒度 d_{50} を、少なくとも 2 0 % だけ、好ましくは 5 0 % 超及び極めて特に好ましくは 7 0 % 超だけ下回る粒度を有する。特に、防災加工成分は 1 ~ 5 0 μ m、好ましくは 5 ~ 1 5 μ mの平均粒度を有する。小さい粒度により、粉末状ポリマー粉末中への粉末状防災加工剤の良好な分布がもたらされる。

【 0 0 2 9 】

本発明による粉末中に含まれる防災加工剤は、ポリリン酸アンモニウムを主成分として有する。ポリリン酸アンモニウム中のリン含量は其の場合に好ましくは、1 0 ~ 3 5 質量%、好ましくは 1 5 ~ 3 2 質量%及び極めて特に好ましくは 2 0 ~ 3 2 質量%である。防災加工剤は好ましくはハロゲン不含である。しかしながらこれは相乗剤、例えば炭素形成剤 (Kohlenstoffbildner)、例えばポリアルコール又はペンタエリトリトール、及び / 又は例えば膨張する (発泡する) 成分、例えばメラミンを有してよい。そのうえ、硫黄が組成物中に含まれていてよい。防災加工剤は、これが粉末として存在する場合には、さらに、相溶性促進 (Vertraeglichkeitsvermittlung) のため又はポリリン酸アンモニウムの湿気感受性を減少させるためのコーティングを有していてよい。そのようなコーティングされた防災加工剤は例えば、Budenheim Ibericaで名称Buditeで入手可能である。

【 0 0 3 0 】

ポリリン酸アンモニウムを有する防災加工剤についての商業的に入手可能な例は一般的

10

20

30

40

50

に、Budenheim Iberica社のBuditec 3076 DCDもしくはBuditec 3076 DCD-2000、又はClariant社のExolit AP-シリーズの製品、例えばExolit AP 750又はExolit AP 422である。

【0031】

本発明による粉末はそのうえ、少なくとも1つの助剤、少なくとも1つの充填剤及び／又は少なくとも1つの顔料を有してよい。そのような助剤は例えば、流動助剤(Rieselhilfsmittel)、例えば熱分解法二酸化ケイ素又はまた沈降ケイ酸であってよい。熱分解法二酸化ケイ素(熱分解法ケイ酸)は例えば、多様な仕様を有する、製品名アエロジル(Aerosil)(登録商標)で、Degussa AGにより提供される。特に流動助剤は疎水性の流動補助剤(Rieselhilfen)であってよい。好ましくは本発明による粉末は、成分の総計、すなわちポリマー及び防災加工剤からなる総和に対してそのような助剤3質量%未満、好ましくは0.001~2質量%及び極めて特に好ましくは0.05~1質量%を有する。充填剤は例えばガラス粒子、金属粒子、特にアルミニウム粒子又はセラミック粒子、例えば中空又は中空のガラス球、鋼球、アルミニウム球又は金属粉又はまた有色顔料、例えば遷移金属酸化物であってよい。

10

【0032】

充填剤粒子はその場合に好ましくは、ポリマーの粒子よりも小さいか又はほぼ同じ大きさの平均粒度を有する。好ましくは、充填剤の平均粒度 d_{50} は、ポリマーの平均粒度 d_{50} を、20%以下だけ、好ましくは15%以下だけ及び極めて特に好ましくは5%以下だけ上回るべきである。粒度は、その都度使用される積層造形装置中で許容できる構造高さもしくは層厚により特に制限されている。

20

【0033】

有利には、本発明による粉末は前記成分の総計に対して、そのような充填剤70質量%未満、好ましくは0.001~60質量%、特に好ましくは0.05~50質量%及び極めて特に好ましくは0.5~25質量%を有するので、ポリマーの体積割合は各々の場合に50%よりも大きい。

【0034】

助剤及び／又は充填剤について示された最高限度を上回る場合に、使用された充填剤又は助剤に応じて、そのような粉末を用いて製造された成形体の機械的性質の明らかな劣化をまねきうる。

【0035】

本発明による粉末の製造は簡単に可能であり、かつ好ましくは本発明による粉末を製造するための本発明による方法により行われ、前記方法は、少なくとも1つのポリマーがポリリン酸アンモニウムを有する少なくとも1つの防災加工剤と混合されることにより特徴付けられる。混合は、ドライブレンドにおいて乾式で行われることができる。好ましくは、例えば再沈殿(Umfaellung)及び／又は粉砕により得られ、さらにまた引き続いて分別されることができるポリマー粉末は、ポリリン酸アンモニウムを有する防災加工剤と混合される。その場合に、粉末状の防災加工剤をまず最初に単独で又はしかしまた、例えばDegussaのAerosil-R-シリーズ、例えばAerosil R972又はR812からの、流動補助剤との完成した混合物を準備することは有利でありうる。他の変法において、ポリリン酸アンモニウムを有する防災加工剤は、少なくとも1つのポリマーのメルト中へ配合導入されることができ、かつ得られた混合物は粉砕により粉末へ加工されることができる。配合する際のポリリン酸アンモニウムをベースとする防災加工剤の加工は例えば、Plastics Additives & Compounding, April 2002, Elsevier Advanced Technology, 28~33頁に記載されている。

30

40

【0036】

微粒状混合は、本発明による方法の最も単純な実施態様において、例えば、高速機械ミキサー中での乾燥粉末への微細に粉末化された防災加工剤の混和により行われることができる。

【0037】

前記粉末は、本発明による方法のこれらの第一の変法の1つの場合に、積層造形するラピッド-プロトタイピング法に既に適しているポリマー粉末であってよく、この粉末に防

50

炎加工剤の微粒状粒子が単純に混合される。前記粒子はその場合に好ましくは、ポリマーの粒子よりも小さい平均粒度ないし最大でほぼ同じ大きさの平均粒度を有する。好ましくは、防災加工剤の平均粒度 d_{50} は、ポリマー粉末の平均粒度 d_{50} を 20% 超だけ、好ましくは 50% 超だけ及び極めて特に好ましくは 70% 超だけ下回るべきである。粒度は上方へ、ラピッド・プロトタイピング・設備において許容できる構造高さもしくは層厚により特に制限されている。

【0038】

従来のポリマー粉末を本発明による粉末と混合することも同じように可能である。このようにして、機械的性質及び防災性の最適な組合せを有する粉末が製造されることができ

10

【0039】

さらなる変法において、防災加工剤は、好ましくは溶融されたポリマーと、配合導入により混合され、得られた防災加工剤含有ポリマーは、(冷-) - 粉碎及び場合により分別により本発明による粉末へ加工される。通常、配合の際にグラニュールが得られ、前記グラニュールは引き続いて粉末へ加工される。この変更は、例えば粉碎により行われることができる。防災加工剤が配合導入されることによる変法は、純粋な混合法に比較して、粉末中での防災加工剤のより均質な分布が達成されるという利点を有する。

【0040】

場合により、流動挙動を改善するために本発明による粉末に、適している流動補助剤、例えば熱分解法酸化アルミニウム、熱分解法二酸化ケイ素又は熱分解法二酸化チタンが、沈殿された又は冷粉碎された粉末に外側に添加されることができ

20

【0041】

成形体を製造する際のメルト流展を改善するためには、レベリング剤(Verlaufsmittel)、例えば金属せっけん、好ましくはそのもととなる(zugrunde liegenden)アルカンモノカルボン酸又はダイマー酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩が、沈殿された又は冷粉碎された粉末に添加されることができ

【0042】

防災加工剤として、例えばBudenheim Iberica又はClariant社で商標名Exolit AP(登録商標)又はBuditec(登録商標)で購入されることができ

30

【0043】

金属せっけんは粉末中に存在しているポリアミドの総和に対して、0.01~30質量%、好ましくは0.5~15質量%の量で使用された。好ましくは金属せっけんとしてそのもととなるアルカンモノカルボン酸又はダイマー酸のナトリウム塩又はカルシウム塩が使用された。商業的に入手可能な製品の例は、Clariant社のLicomont NaV又はLicomont CaVである。

【0044】

金属せっけん粒子は、ポリアミド粒子中へ混入されることができ

40

【0045】

加工能力の改善のため又は前記粉末のさらなる改良のために、この粉末に、無機顔料、特に有色顔料、例えば遷移金属酸化物、安定剤、例えばフェノール類、特に立体障害性フェノール類、レベリング剤及び流動助剤、例えば熱分解法ケイ酸並びに充填剤粒子が添加されることができ

【0046】

本発明の対象は、ポリマー及びポリリン酸アンモニウムを有する防災加工剤を、好ましくはその都度粒状形で有する本発明による粉末が使用されることによる、積層造形する及び選択的に粉末を結合させる(ラピッド・プロトタイピング - 又はラピッド・マニファ

50

クチャリング -) 方法において、成形体を製造するための本発明による粉末の使用でもある。

【 0 0 4 7 】

特に、本発明の対象は、185 ~ 189 の溶融温度、 112 ± 17 J / g の溶融エンタルピー及び136 ~ 145 の凝固温度を有し、かつその使用がUS 6,245,281に記載されているポリアミド12をベースとする、防災加工剤含有沈殿粉末の選択的レーザー焼結により成形体を製造するための前記粉末の使用である。

【 0 0 4 8 】

レーザー焼結法は十分公知であり、かつポリマー粒子の選択焼結に基づいており、その際にポリマー粒子の層はレーザー光に短時間曝され、こうしてレーザー光に曝されていたポリマー粒子は互いに結合される。ポリマー粒子の層の連続した焼結により三次元対象物が製造される。選択的レーザー - 焼結の方法についての詳細は例えば明細書US 6,136,948及びWO 96/06881から引用されることができる。しかしまた本発明による粉末は、技術水準の他のラピッド - プロトタイピング - 又はラピッド - マニファクチャリング - 法において、特に前記のものにおいて使用されることもできる。例えば、本発明による粉末は、US 6,136,948又はWO 96/06881に記載されたような、S L S - 法（選択的レーザー焼結）により、WO 01/38061に記載されたような、S I V - 法（粉末の結合の選択的阻害）により、EP 0 431 924に記載されたような、3 D - 印刷により、又はDE 103 11 438に記載されたような、マイクロ波法により、特に粉末からの成形体を製造するために使用されることができる。引用された明細書、特にそこに記載された方法は明らかに本発明の本明細書の開示内容の一部である。

【 0 0 4 9 】

空気に対する防災加工剤の感受性のために、本発明による粉末の取扱いの際に注意深い扱いが推奨されうる。特に、空気もしくは大気湿分との本発明による粉末のより長い接触は回避されるべきである。疎水性の流動補助剤の使用により、本発明による粉末の感受性は減少されることができるので、場合によりポリリン酸アンモニウムの分解生成物により、引き起こされる弾性率の減少は回避されることができる。

【 0 0 5 0 】

選択的に粉末、特に本発明による粉末の部分が互いに結合されることによる、例えば選択的レーザー - 焼結による、三次元対象物の積層構造化のための方法により製造された本発明による成形体は、これらが少なくとも1つのポリリン酸アンモニウム含有防災加工剤及び少なくとも1つのポリマーを有するか又は少なくとも1つのポリリン酸アンモニウム含有防災加工剤及び少なくとも1つのポリマーからなることにより特徴付けられる。好ましくは、本発明による成形体は、カルボンアミド - 基1つ当たり少なくとも8個の炭素原子を有する少なくとも1つのポリアミドを有する。極めて特に好ましくは本発明による成形体は、少なくとも1つのポリアミド612、ポリアミド11及び/又はポリアミド12又はこれらのポリアミドをベースとするコポリアミド及び少なくとも1つのポリリン酸アンモニウムを有する防災加工剤を有する。

【 0 0 5 1 】

本発明による成形体中に存在している防災加工剤は、ポリリン酸アンモニウムをベースとしている。好ましくは、本発明による成形体は、成形体中に存在している成分の総和に対して、ポリリン酸アンモニウム含有防災加工剤を5 ~ 50質量%、好ましくは10 ~ 40質量%、特に好ましくは20 ~ 35質量%及び極めて特に好ましくは23 ~ 34質量%有する。成形体中に存在している成分の総和に対して好ましくは50質量%のポリリン酸アンモニウム含有防災加工剤の割合が最大である。成形体は、存在しているポリマーの総和に対してポリリン酸アンモニウム30 ~ 35質量%を有する防災加工剤を有している。

【 0 0 5 2 】

成形体は、ポリマー及び防災加工剤に加えて、そのうえ充填剤及び/又は助剤及び/又は顔料、例えば熱安定剤及び/又は酸化安定剤、例えば立体障害性フェノール誘導体を有してよい。充填剤は、例えばガラス粒子、セラミック粒子及びまた金属粒子、例えば

鉄球、もしくは相応する中空球であってよい。好ましくは本発明による成形体はガラス粒子、極めて特に好ましくはガラス球を有する。好ましくは、本発明による成形体は、存在している成分の総和に対してそのような助剤を3質量%未満、好ましくは0.001~2質量%及び極めて特に好ましくは0.05~1質量%有する。同じように好ましくは、本発明による成形体は、存在している成分の総和に対してそのような充填剤を75質量%未満、好ましくは0.001~70質量%、特に好ましくは0.05~50質量%及び極めて特に好ましくは0.5~25質量%有する。

【0053】

次の例は、本発明による粉末状組成物並びにそれらの使用を記載するが、本発明を実施例に限定するものではない。

【0054】

次の例において実施されるBET表面積の測定をDIN 66 131により行った。かさ密度を、DIN 53 466による装置を用いて決定した。レーザー回折の測定値は、Malvern Mastersizer S、Ver. 2.18を用いて得られた。

【0055】

実施例

例1：比較例（本発明によらない）：

DE 35 10 691、例1に従って製造され、1.61の相対溶液粘度 η_{rel} （酸性化されたm-クレゾール中）及び72mmol/kg COOHもしくは68mmol/kg NH₂の末端基含量を有する、未調節の、加水分解重合により製造されたPA 12 40kgを、2-ブタノン及び含水量1%で変性されたエタノール350 l中のIRGANOX（登録商標）1098 0.3kgと共に、0.8m³-攪拌釜（D=90cm、h=170cm）中で5時間かけて145 に至らしめ、かつ攪拌しながら（櫛型攪拌機(Blattruehrer)、d=42cm、回転数=91rpm）、この温度で1時間放置する。引き続いて、ジャケット温度を120 に低下させ、かつ45K/hの冷却速度で同じ攪拌機回転数で内部温度を120 に至らしめる。今から、同じ冷却速度でジャケット温度を内部温度より2K~3K低く保持する。内部温度を同じ冷却速度で117 に至らしめ、ついで60分間一定に保持する。その後、40K/hの冷却速度で内部温度を111 に至らしめる。この温度で沈殿が開始し、熱発生で確認可能である。25分後に内部温度は低下し、このことは沈殿の終了を知らせる。75 に懸濁液を冷却した後に、懸濁液をパドル乾燥器(Schaufeltrockner)中へ移す。それからエタノールを、攪拌機を動かしながら70 / 400mbarで留去し、引き続いて残留物を20mbar/85 で3時間、後乾燥させる。

BET：6.9m²/g

かさ密度：429g/l

レーザー回折：d(10%)：42µm、d(50%)：69µm、d(90%)：91µm。

【0056】

例2：配合及び引き続き粉碎によるBudit 3076 DCDの混入

未調節の、加水分解重合により製造されたPA 12、Degussa AGのタイプVestamid L1 600 40kgを、IRGANOX（登録商標）245 0.3kg及び防災加工剤12kg（30部）（Budit 3076 DCD、Budenheim Iberica）と共に二軸スクリー - 配合機（Bersttorf Z E25）中で220 で押し出し、押出物(Strang)として造粒する。引き続いてグラニュールを低温（-40 ）でインパクトミル中で0~120µmの粒度分布に粉碎する。引き続いてAerosil 200 40g（0.1部）と室温及び500rpmで3分間混ぜ合わせた。

【0057】

例3：ドライブレンドにおけるBudit 3076 DCD-2000の混入

DE 29 06 647、例1に従って製造され、56µmの平均粒径d₅₀（レーザー回折）及び459g/lのDIN 53 466によるかさ密度を有するポリアミド12 - 粉末1900g（65部）に、Budit 3076 DCD-2000 1023g（35部）をドライ - ブレンド - 法においてヘンシェルミキサー(Henschelmischers) FML10/KM23の使用下に700rpmで50 で

10

20

30

40

50

3 分間混合する。引き続いてAerosil R 812 1 . 5 g (0 . 0 5 部) と室温及び 5 0 0 rpm で 3 分間混ぜ合わせた。

【 0 0 5 8 】

同じ条件下で防災加工剤Budit 3076 DCD-2000 1 0、2 0、2 5、3 0 及び 3 5 部を有する別の粉末を製造した。

【 0 0 5 9 】

例 4 : ドライブレンドにおけるBudit 3076 DCD及び金属せっけんの混入

DE 29 06 647、例 1 に従って製造され、5 6 μ m の平均粒径 d_{50} (レーザー回折) 及び 4 5 9 g / l の DIN 53 466 によるかさ密度を有するポリアミド 1 2 - 粉末 1 9 0 0 g (7 0 部) に、Budit 3076 DCD 8 1 4 g (3 0 部) をドライ - ブレンド - 法においてヘンシエルミキサーFML10/KM23の使用下に 7 0 0 rpm で 5 0 で 3 分間混合する。引き続いてLicomont NaV 5 4 g (2 部) 及びAerosil 200 2 g (0 . 1 部) と室温及び 5 0 0 rpm で 3 分間混ぜ合わせた。

【 0 0 6 0 】

例 5 : ドライブレンドにおけるExolit AP 422の混入

DE 29 06 647、例 1 に従って製造され、5 6 μ m の平均粒径 d_{50} (レーザー回折) 及び 4 5 9 g / l の DIN 53 466 によるかさ密度を有するポリアミド 1 2 - 粉末 1 9 0 0 g (8 0 部) に、Exolit AP 422 4 7 5 g (2 0 部) をドライ - ブレンド - 法においてヘンシエルミキサーFML10/KM23の使用下に 7 0 0 rpm で 5 0 で 3 分間混合する。引き続いてAerosil 200 2 . 4 g (0 . 1 部) と室温及び 5 0 0 rpm で 3 分間混ぜ合わせた。

【 0 0 6 1 】

同じ条件下で防災加工剤Exolit AP 422 1 0、2 5、3 0 及び 3 5 部を有する別の粉末を製造した。

【 0 0 6 2 】

さらなる加工及び試験

例 1 ~ 4 からの粉末を、レーザー - 焼結 - 機上でUL94Vによる耐燃焼性試験のための棒並びに ISO 3167 による多目的棒に使った。後者の構造部材でEN ISO 527 による引張試験を用いて機械的な値を決定した (第 1 表)。UL - 棒を、UL94V (Underwriters Laboratories Inc.) による垂直燃焼試験に使用した。前記の棒は、設定寸法 3 . 2 \times 1 0 \times 8 0 mm を有する。その都度製造を、EOS GmbH社のレーザー - 焼結 - 機EOSINT P360上で行った。

【 0 0 6 3 】

【表 1】

第 1 表 : 例 1 ~ 3 による試料の試験結果

例	試験棒厚さ [mm]	弾性率 N/mm ²	UL 全燃焼 時間[s]	UL 等級
例 1 からの材料からなる成形体	3,9	1688	>167	k.E.
例 2 からの材料からなる成形体	3,6	1890	19	V0
例 4 からの材料からなる成形体 30 % Budit 3076 DCD-2000	3,6	1860	11	V0
例 3 からの材料からなる成形体 30 % Budit 3076 DCD-2000	3,6	1885	10	V0
例 3 からの材料からなる成形体 35 % Budit 3076 DCD-2000	3,6	2031	9	V0
例 5 からの材料からなる成形体 30 % Exolit AP 422	3,7	2313	10	V0
例 5 からの材料からなる成形体 20 % Exolit AP 422	3,7	2207	10	V0

10

20

30

40

50

(k.E. : 段階 V 0 ~ V 2 の 1 つへの等級付けは不可能であった。棒は設定厚さよりも厚く、このことは一方では z - 補償 (レーザー光線は層厚よりも多く到達する、それというのも、さらにまた層界 (Schichtgrenze) にも到達しなければならないからであり、しかしこのことは最初の層の場合に幾分多すぎる) に起因されうるものであり、かつ他方では幾つかの防炎加工剤の容易に膨張する (発泡する) 作用に起因されうる。)。

【 0 0 6 4 】

ポリマー粉末へのポリリン酸アンモニウムをベースとする防炎加工剤の添加により、明らかにより良好なULによる等級を有する成形体が製造されることができ、それが明らかに認識されることができ、防炎加工剤の添加により、そのうえ、弾性率及び引張強さの増大が達成され、しかしながらその際に同時に破断伸びは減少される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 J 3/12 C E Z

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ジルヴィア モンスハイマー

ドイツ連邦共和国 ハルテルン アム ゼー タネンベルガー ヴェーク 4 7

(72)発明者 マイク グレーベ

ドイツ連邦共和国 ボーフム バルドゥルシュトラッセ 2 4

(72)発明者 フランツ・エーリッヒ パウマン

ドイツ連邦共和国 デュルメン ライトアッカー 1 7

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開平 1 1 - 2 2 8 8 1 3 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 2 5 0 6 2 1 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 1 1 9 5 1 5 (J P , A)

特表 2 0 0 2 - 5 1 2 6 4 5 (J P , A)

特開平 1 1 - 2 1 6 7 7 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 101/00

C08J 3/00

C08K 5/00