

(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 1

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 C E R Z

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)
 (86) (22) 出願日 平成16年6月3日 (2004.6.3)
 (65) 公表番号 特表2006-528717 (P2006-528717A)
 (43) 公表日 平成18年12月21日 (2006.12.21)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2004/051009
 (87) 國際公開番号 WO2005/010087
 (87) 國際公開日 平成17年2月3日 (2005.2.3)
 審査請求日 平成18年9月4日 (2006.9.4)
 (31) 優先権主張番号 10333936.1
 (32) 優先日 平成15年7月25日 (2003.7.25)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)
 (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)

(73) 特許権者 501073862
 エボニック デグサ ゲーエムベーハー
 E v o n i c k D e g u s s a G m b H
 ドイツ連邦共和国 エッセン レーリングハ
 ウザー シュトラーセ 1-11
 R e l l i n g h a u s e r S t r a s
 s e 1-11, D-45128 Es
 sen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

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】

ラピッド - プロトタイピング - 又はラピッド - マニュファクチャリング - 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 $150 \mu\text{m}$ 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-ステレン-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612、ポリアミド11又はポリアミド12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50～350の溶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70～200の溶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20～100μm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10～35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トル及び／又はメラミンを有している、請求項1から10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1～50μm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11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12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0.01～30質量%を有している、請求項1から13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0.5～15質量%を有している、請求項14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14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14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17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18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 2 1】

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炎加工剤と混合する、請求項 20 記載の方法。

【請求項 2 2】

ポリリン酸アンモニウムを有する防炎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 2 3】

ラピッド - プロトタイピング - 又はラピッド - マニュファクチャリング - 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 2 4】

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 2 5】

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 - マニュファクチャリング - 方法により製造された成形体。

【請求項 2 6】

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 2 7】

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 2 8】

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炎加工剤 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 2 9】

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炎加工剤 30 ~ 35 質量 % を有している、請求項 28 記載の成形体。

30

【請求項 3 0】

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 3 1】

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 3 2】

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 3 3】

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 3 4】

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 3 5】

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 3 6】

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】

プロトタイプのスピーディーな準備は、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。 10

【0003】

ラピッドプロトタイピング(Rapid Prototyping)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内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ーの三次元物体も単純かつ迅速に製造されることができる。

【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ある。

【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、こ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。 30

【0006】

その場合に好適であるのは、50 ~ 150 μmの平均粒度(d₅₀)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 ~ 189 の溶融温度、112 ± 17 J / g の溶融エンタルピー及び138 ~ 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。 40

【0008】

前記のラピッド - プロトタイピング - もしくはラピッド - マニュファクチャリング(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) (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。

【0009】

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

【0010】

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。

【0011】

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炎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る事が見出され、前記組成物から成形体が、選択的に領域が溶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可能、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

【0012】

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-マニュファクチャリング-用途のためのラピッド-プロトタイピング-及びラピッド-マニュファクチャリング-粉末(RP-/RM-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つの防炎加工剤及び150μmの最大粒度を有することにより特徴付けられている。

【0013】

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炎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。

【0014】

そのうえ、本発明の対象は、積層造形しあ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つの防炎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。

【0015】

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RP-又はRM-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、可燃性に関係する、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炎加工剤の最小含量を遵守する場合に、UL94 (Underwriters Laboratories Inc、試験方法94V)による段階V0への完成した成形体の等級ですら達成できることは、特に意外であった。

【0016】

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。

【0017】

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。

【0018】

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つの防炎加工剤及び $150\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim100\text{ }\mu\text{m}$ 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。10

【0019】

ポリマー及びまた防炎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炎加工剤を有する粉末として存在していてよい。そのような粉末の場合に、防炎加工剤は粒子中に均一に分布されていてよいか、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。20

【0020】

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)(PMMI)、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を有する。特に好ましくは本発明による粉末は、 $50\sim350$ 、好ましくは $70\sim200$ の溶融温度を有するポリマーを有する。30

【0021】

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。

【0022】

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(PA612)、ポリアミド11(PA11)及びポリアミド12(PA12)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(ungeregeltes)ポリアミドを有する。40

【0023】

レーザー焼結のためには、 $185\sim189$ 、好ましくは $186\sim188$ の溶融温度、 $112\pm17\text{ J/g}$ 、好ましくは $100\sim125\text{ J/g}$ の溶融エンタルピー及び $133\sim148$ 、好ましくは $139\sim143$ 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PA12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することができ、例えばポリアミド12 グラニュールはDegussa AGから商標名VESTAMIDで提供されている。

【0024】

同様に特に好適であるのは、185～189、好ましくは186～188の溶融温度、 $120 \pm 17 \text{ J/g}$ 、好ましくは110～130 J/gの溶融エンタルピー及び130～140、好ましくは135～138の凝固温度及び好ましくはまた135～140のエーティング後の結晶化温度を有するポリアミド12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DSCを用いて行った。

【0025】

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。

【0026】

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炎加工剤5～50質量%、好ましくはポリリン酸アンモニウム含有防炎加工剤10～40質量%、特に好ましくはポリリン酸アンモニウム含有防炎加工剤20～35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炎加工剤23～34質量%を有する。示される範囲はその際に、粉末中のポリリン酸アンモニウム含有防炎加工剤の全含量に関するものであり、その際に粉末は成分からなる全ての量のことである。

【0027】

本発明による粉末は、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しかし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していてよい。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炎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50質量%を上回るポリリン酸アンモニウム含有防炎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。

【0028】

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炎加工剤の混合物を有する場合には、ポリマー粒子は、 $150 \mu\text{m}$ の最大粒度、好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 及び特に好ましくは $45 \sim 80 \mu\text{m}$ の平均粒度を有する。ポリリン酸アンモニウム含有防炎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20%だけ、好ましくは50%超及び極めて特に好ましくは70%超だけ下回る粒度を有する。特に、防炎加工成分は $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 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炎加工剤の良好な分布がもたらされる。

【0029】

本発明による粉末中に含まれる防炎加工剤は、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その場合に好ましくは、10～35質量%、好ましくは15～32質量%及び極めて特に好ましくは20～32質量%である。防炎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いてよい。そのうえ、硫黄が組成物中に含まれていてよい。防炎加工剤は、これが粉末として存在する場合には、さらに、相溶性促進(Verträglichkeitsvermittlung)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炎加工剤は例えば、Budenheim Ibericaで名称Buditで入手可能である。

【0030】

ポリリン酸アンモニウムを有する防炎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Budit 3076 DCDもしくはBudit 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つの顔料を有していてよい。そのような助剤は例えば、流動助剤(Riese Hilfsmittel)、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炎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、例えば中実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悪化をまねきうる。

【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つの防炎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/又は粉碎により得られ、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炎加工剤と混合される。その場合に、粉末状の防炎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炎加工剤は、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碎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炎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。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の乾燥粉末への微細に粉末化された防炎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、防炎加工粒子の平均粒度 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、機械的性質及び防炎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る。そのような混合物の製造方法は、例えばDE 34 41 708から引用されることがある。

10

【0039】

さらなる変法において、防炎加工剤は、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、得られた防炎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。防炎加工剤が配合導入されることによる変法は、純粹な混合法に比較して、粉末中での防炎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る。

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る。

【0042】

防炎加工剤として、例えばBudenheim Iberica又はClariant社で商標名Exolit AP(登録商標)又はBudit(登録商標)で購入されることができる市販製品、もしくは前記のものが使用されることができる。

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することができるが、しかしこれは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も存在していてよい。

【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る。好ましくは、粉末中の成分の全質量に対して、本発明による粉末のために示された充填剤及び/又は助剤の濃度が遵守されるだけのこれらの物質が粉末に添加される。

40

【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炎加工剤を、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 - マニュファ

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。

【0047】

特に、本発明の対象は、185～189の溶融温度、112±17J/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、防炎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。

【0048】

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。しかしながら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-マニュファクチャリング-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、SLS-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、SIV-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、3D-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ある。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。10

【0049】

空気に対する防炎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ないので、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。20

【0050】

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炎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炎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炎加工剤を有する。30

【0051】

本発明による成形体中に存在している防炎加工剤は、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炎加工剤を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炎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%を有する防炎加工剤を有している。40

【0052】

成形体は、ポリマー及び防炎加工剤に加えて、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いてよい。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50

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。

10

【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_{ref.}（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 40 kg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 0.3 kgと共に、0.8 m³-攪拌釜（D = 90 cm、h = 170 cm）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（Blattrührer）、d = 42 cm、回転数 = 91 rpm）、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45 K/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。内部温度と同じ冷却速度で117℃に至らしめ、ついで60分間一定に保持する。その後、40 K/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（Schaufeltröckner）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 / 400 mbarで留去し、引き続いて残留物を20 mbar / 85℃で3時間、後乾燥させる。

20

BET : 6.9 m²/g

30

かさ密度 : 429 g/l

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

【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 40 kgを、IRGANOX（登録商標）245 0.3 kg及び防炎加工剤12 kg（30部）（Budit 3076 DCD、Budenheim Iberica）と共に二軸スクリュー-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0~120 μmの粒度分布に粉碎する。引き続いてAerosil 200 40 g（0.1部）と室温及び500 rpmで3分間混ぜ合わせた。

40

【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、56 μmの平均粒径d₅₀（レーザー回折）及び459 g/lのDIN 53 466によるかさ密度を有するポリアミド12-粉末1900 g（65部）に、Budit 3076 DCD-2000 1023 g（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700 rpmで50℃で

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 】

同じ条件下で防炎加工剤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、 $56 \mu\text{m}$ 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 - 法においてヘンシェルミキサー 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、 $56 \mu\text{m}$ 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 - 法においてヘンシェルミキサー 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 】

同じ条件下で防炎加工剤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による多目的棒を使った。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 × 1 0 × 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 U L による等級を有する成形体が製造されることができることが明らかに認識されることができる。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 47
(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ーセ 24
(72)発明者 フランツ - エーリッヒ バウマン
ドイツ連邦共和国 デュルメン ライトアップカー 17

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開平11-228813(JP, A)
特開2004-250621(JP, A)
特開2000-119515(JP, A)
特表2002-512645(JP, A)
特開平11-216779(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 101/00
C08J 3/00
C08K 5/00