

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-137465

(P2004-137465A)

(43) 公開日 平成16年5月13日(2004.5.13)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 77/00

B29C 67/00

C08K 3/00

// B29K 77:00

F I

C08L 77/00

B29C 67/00

C08K 3/00

B29K 77:00

テーマコード (参考)

4F213

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 30 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-207721 (P2003-207721)

(22) 出願日 平成15年8月18日 (2003.8.18)

(31) 優先権主張番号 10248407.4

(32) 優先日 平成14年10月17日 (2002.10.17)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(31) 優先権主張番号 10330590.4

(32) 優先日 平成15年7月7日 (2003.7.7)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 501073862

デグサ アクチエンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ

ニクゼンプラッツ 1

(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

(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

弁理士 ラインハルト・アインゼル

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 選択的レーザー焼結のための焼結粉末、その製造方法、成形体の製造方法および成形体

(57) 【要約】

【課題】少量の新しい粉末の添加によって又は新しい粉末を添加せずに直接再びレーザー焼結粉末として使用するために適当であり、かつ更に生じる廃棄せねばならない戻り粉末の量を減らすために適当であるレーザー焼結粉末を提供する。

【解決手段】調整剤、特に有機カルボン酸をほぼ一定の溶液粘度を有するポリアミド、ポリアミド粉末に添加することによって製造でき、かつ前記の調整されるポリアミドを有するレーザー焼結粉末を新しい粉末の添加なくして、又は僅かにすぎない新しい粉末を添加して複数回、レーザー焼結プロセスにおいて使用できることが見いだされた。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

選択的レーザ焼結のための焼結粉末において、該粉末がカルボキシル末端基過剰を有するポリアミド、いわゆる調整されたポリアミドを有することを特徴とする選択的レーザ焼結のための焼結粉末。

【請求項 2】

2 : 1 より大きいカルボキシル末端基対アミノ末端基の比を有し、40 ミリモル / k g 未満のアミノ末端基含有率を有し、かつ I S O 3 0 7 による 1 . 4 ~ 2 . 0 の相対溶液粘度を有するポリアミドを有する、請求項 1 記載の焼結粉末。

【請求項 3】

調整されたポリアミド 1 2 を有する、請求項 1 又は 2 記載の焼結粉末。

【請求項 4】

調整されたポリアミド及び未調整のポリアミドからの混合物を有する、請求項 1 又は 3 記載の焼結粉末。

【請求項 5】

調整されたポリアミド及び未調整のポリアミドからの混合物を有し、その際、ポリアミド混合物における調整されたポリアミドの割合は 0 . 1 ~ 9 9 . 9 % である、請求項 4 記載の焼結粉末。

【請求項 6】

少なくとも 1 種の調整されたポリアミドの他に少なくとも 1 種の他の充填物質を有する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の焼結粉末。

【請求項 7】

充填物質としてガラス粒子を有する、請求項 6 記載の焼結粉末。

【請求項 8】

5 ~ 1 0 0 % の戻り粉末、従って先行するレーザ焼結プロセスからの照射されていない粉末を有する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の焼結粉末。

【請求項 9】

粉末の熱老化の後に粉末の再結晶ピーク及び／又は結晶化エンタルピーがより小さい値にシフトしない、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の焼結粉末。

【請求項 10】

粉末の熱老化の後に粉末の再結晶ピーク及び／又は結晶化エンタルピーがより大きな値にシフトする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の焼結粉末。

【請求項 11】

焼結粉末の選択的レーザ焼結により成形体を製造するための方法において、カルボキシル末端基過剰を有するポリアミド、いわゆる調整されたポリアミドを有する焼結粉末を使用することを特徴とする焼結粉末の選択的レーザ焼結により成形体を製造するための方法。

【請求項 12】

2 : 1 より大きいカルボキシル末端基対アミノ末端基の比を有し、40 ミリモル / k g 未満のアミノ末端基含量を有し、かつ I S O 3 0 7 による 1 . 4 ~ 2 . 0 の相対溶液粘度を有するポリアミドを有する焼結粉末を使用する、請求項 1 1 記載の方法。

【請求項 13】

ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 を有する焼結粉末を使用する、請求項 1 1 又は 1 2 記載の焼結粉末。

【請求項 14】

モノカルボン酸又はジカルボン酸又はそれらの誘導体で調整されたポリアミドを有する焼結粉末を使用する、請求項 1 1 から 1 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 15】

1 種以上の直鎖状、環式又は分枝鎖状の 2 ~ 3 0 個の炭素原子を有する有機のモノカルボン酸又はジカルボン酸又はそれらの誘導体で調整されたポリアミドを有する焼結粉末を使用する、請求項 1 4 記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 16】

使用される焼結粉末が I S O 3 0 7 による 1 . 5 ~ 1 . 8 の相対溶液粘度を有するポリアミド粉末を有する、請求項 1 1 から 1 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 17】

調整のために使用されるカルボン酸を、使用されるポリアミドに対して 0 . 0 1 ~ 5 質量 % の含有率で有し、かつそのアミノ末端基の含有率が 2 0 ミリモル / k g ポリアミド未満である焼結粉末を使用する、請求項 1 1 から 1 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 18】

調整のために使用されるカルボン酸を、使用されるポリアミドに対して 0 . 1 ~ 2 質量 % の含有率で有し、かつそのアミノ末端基の含量が 1 0 ミリモル / k g ポリアミド未満である焼結粉末を使用する、請求項 1 7 記載の方法。 10

【請求項 19】

調整された粉末の割合が 0 . 1 ~ 9 9 . 9 % である調整されたポリアミド粉末及び未調整のポリアミド粉末からの混合物を有する焼結粉末を使用する、請求項 1 1 から 1 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 20】

焼結粉末が無機の充填物質を有する、請求項 1 1 から 1 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 21】

充填体としてガラス球を使用する、請求項 2 0 記載の方法。 20

【請求項 22】

5 ~ 1 0 0 % の戻り粉末を有する焼結粉末を使用する、請求項 1 1 から 2 1 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 23】

焼結粉末の選択的レーザ焼結によって製造される成形体において、成形体が調整されたポリアミドを有することを特徴とする成形体。

【請求項 24】

成形体が調整されたポリアミド 1 2 を有する、請求項 2 3 記載の成形体。

【請求項 25】

成形体が調整されたポリアミド及び未調整のポリアミドからの混合物を有し、かつポリアミド混合物における調整されたポリアミドの割合が 0 . 1 ~ 1 0 0 % である、請求項 2 3 記載の成形体。 30

【請求項 26】

成形体を、老化されていない材料よりもそれぞれ小さくない再結晶ピーク及び結晶化エンタルピーを有する老化された材料の使用下に製造する、請求項 2 3 から 2 5 までのいずれか 1 項記載の成形体。

【請求項 27】

成形体を、老化されていない材料よりも高い再結晶ピーク及び結晶化エンタルピーを有する老化された材料の使用下に製造する、請求項 2 6 記載の成形体。

【請求項 28】

未調整のポリアミドを調整剤としてのカルボン酸で処理することによって得られる調整されたポリアミド粉末をベース材料として使用する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の焼結粉末の製造方法。 40

【請求項 29】

重合の間に未調整のポリアミドの反応によって処理を実施する、請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 30】

高分子ポリアミドと調整剤との反応による未調整のポリアミドの処理を熔融物、固相又は溶液中で実施する、請求項 2 8 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は調整されたポリアミド、有利にはポリアミド12をベースとするレーザー焼結粉末、該粉末の使用方法及びにレーザー焼結粉末の選択的レーザー焼結によって製造される成形体に関する。

【0002】**【従来の技術】**

プロトタイプの迅速な製造は最近になってしばしば取り上げられる課題である。ラピッドプロトタイピングの目的のために特に優れて適当である方法はレーザー焼結である。この方法では、プラスチック粉末をチャンバにおいて選択的に短時間レーザー光線で照射し、それによってレーザー光線に当たった粉末粒子を溶融させる。溶融された粒子は互いに融着し、かつ比較的迅速に再び固形物に凝固する。常に新規に施与される層の繰り返しの照射によって、この方法で複雑な三次元のボディーを容易にかつ迅速に製造できる。

【0003】

粉末状のポリマーから成形体を製造するためのレーザー焼結（迅速基本型作成）の方法は特許文献US6,136,948号及びWO96/06881号（両者ともDTMコーポレーション）に詳細に記載されている。多く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11が前記の使用のために請求されている。

【0004】

レーザー焼結法において、一方で所望の構成部からなり、他方で及び主に大部分の照射されていない粉末、いわゆる戻り粉末からなるブロック状物が生じ、これは離型もしくは取り出されて該ブロックにおいて構成部でとどまる。該構成部に対する支持作用を有するので、突出部及び後方断面をレーザー焼結法によって支持構造なく実現できる。使用される粉末の種類に応じて照射されていない粉末を篩別及び新しい粉末の添加の後に更なる構成プロセスにおいて使用できる（リサイクル）。

【0005】

事実上、レーザー焼結において、とりわけポリアミド12粉末が工業的構成部材の製造のために選択される。PA12粉末から作成された部材は高い機械的要求を満たし、かつそれによって該部材の特性において、射出成形又は押出しによる後続の量産部材に特に近く到達する。

【0006】

この場合、融点185～189℃、溶融エンタルピー112±17kJ/mol及び凝固温度138～143℃を有する、例えばEP0911142号に記載されるようなポリアミド12がより特に適当である。有利にはこの場合、平均粒度50～150μmを有する、例えばDE19708946号又はDE4421454号により得られる粉末が使用される。

【0007】

従来の技術の欠点は、使用されるポリアミド粉末の照射されていない部分がレーザー焼結装置の合成室に与えられる条件（高温、非常に低い湿度）下に後縮合する傾向にあるということである。

【0008】

再利用されるポリアミド粉末は、固有の調査から生じるように、明らかに高められた溶液粘度を示し、かつ次の合成プロセスにおいてなおも制限されて使用できるにすぎない。

【0009】

変わらず良好な結果をレーザー焼結において達成するために、従来の技術によれば再利用されるポリアミド粉末は常に相当の量の新しい粉末と混合される。新しい粉末の必要量は構成部材のために消費される量よりも相当多い。従って、再び使用できずかつ廃棄せねばならない過剰の戻り粉末が生じる。正に線細工の構成部材の場合に、前記のようにもはや他の合成プロセスに使用できない相当の量の戻り粉末が生じる。

【0010】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は従って少量の新しい粉末の添加によって又は新しい粉末を添加せずに直接再びレーザ焼結粉末として使用するために適当であり、かつ更に生じる廃棄せねばならない戻り粉末の量を減らすために適当であるレーザ焼結粉末を提供することである。

【0011】**【課題を解決するための手段】**

意想外にも、調整剤、特に有機カルボン酸をほぼ一定の溶液粘度を有するポリアミド、ポリアミド粉末に添加することによって製造でき、かつ前記の調整されるポリアミドを有するレーザ焼結粉末を新しい粉末の添加なくして、又は僅かにすぎない新しい粉末を添加して複数回、レーザ焼結プロセスにおいて使用できることが見いだされた。

10

【0012】

本発明の対象は従って、カルボキシル末端基過剰を有するポリアミド、いわゆる調整されたポリアミドを有することを特徴とする選択的レーザ焼結のための焼結粉末である。

【0013】

同様に本発明の対象は、カルボキシル末端基過剰を有するポリアミド、いわゆる調整されたポリアミドを有する焼結粉末を使用することを特徴とする焼結粉末の選択的なレーザ焼結によって成形体を製造するための方法である。

【0014】

更に本発明の対象は、調整されたポリアミドを有することを特徴とする選択的レーザ焼結によって製造される成形体である。

20

【0015】

本発明による焼結粉末は、戻り粉末として僅かに少量の新しい粉末と混合するか、又は混合せずに直接再びレーザ焼結のために使用できるという利点を有する。この優れたリサイクル品質に基づいて、戻り粉末の廃棄はしばしばもはや必要ない。

【0016】

優れたリサイクル品質はとりわけ、熱的負荷の際に溶液粘度の増大が起こらないことに基づく。このことは、本発明による焼結粉末中に存在する本発明による調整されたポリアミドが未調整のポリアミドよりも後縮合傾向が低いことと恐らく関連している。後縮合の現象は、縮合によって生成されている全てのポリマー、従ってポリエステル、ポリアミドなどについて原則的に関連している。PAはこの点に関しては特に反応性である。ほぼ同じ数のカルボキシル末端基及びアミノ末端基の場合に後縮合が開始でき、かつそれによってポリアミドの溶液粘度が変化されることが確認された。更に制御されない副反応は多くの場合において消費粉末の末端基滴定の証拠として、カルボキシル基に対して過剰化学量論的なアミノ基の損失をもたらし、これは消費粉末の流動性を更に妨げる熱酸化的架橋反応のための指数として評価される。

30

【0017】

商慣習上のレーザ焼結のために使用される新しい粉末はISO 307によるほぼ $\eta_{re i} = 1.6$ の溶液粘度を有する。レーザ焼結における複数時間の合成時間にわたる（極端な場合には数日）熱的及び熱酸化的な使用（後縮合＋架橋）によって照射されていない焼結粉末（戻り粉末）は多くの場合に粗悪な流動特性を示し、かつこの戻り粉末の直接的な使用に際して、製造される成形体において欠損部位及び不所望の細孔が増大されて生じる。これらの成形体は粗く、かつへこんだ表面（オレンジスキン）を示し、かつ破断点伸び、引張強さ及び弾性率に関して明らかに粗悪な機械的特性並びに低減された密度を有する。

40

【0018】

非の打ち所のない及び明細通りの構成部材を不変の品質で得るために、従来の技術による戻り粉末を些細な量の新しい粉末と混合しなければならない。通常は、戻り粉末は次の合成プロセスにおいて20～70%の量で再び使用される。戻り粉末が更に充填物質、例えばガラス球を含有するのであれば、通常は最大で50%の戻り粉末を使用できる。前記に挙げられるオレンジピールを確実に回避しうるために、例えばEOS社はその製造情報において（材料データ表、“EOS INT Pのための微細ポリアミドPA 2200”、2

50

001年3月の水準) 1:1、最大で2:1の戻り粉末対新しい粉末の比が推奨される。

【0019】

本発明による焼結粉末はレーザ焼結における熱的使用に対して明らかに抵抗力があり、かつ従って戻り粉末として直接又は明らかに少ない新しい粉末を混合物として再びレーザ焼結において使用してよい。このことはまた、焼結粉末が充填物質を有する場合にも該当する。全ての前記の場合において、本発明による焼結粉末は明らかに改善されたりサイクル特性を有する。特定の利点は、特に焼結粉末を完全に戻すことができることにある。

【0020】

熱的に老化された本発明による粉末の再使用は、従って非常に良好に可能である。それというのも意想外にも本発明による粉末の熱老化に際して再結晶温度の低下は確認されず、
10
それどころか多くの場合に再結晶温度の増大を確認できる。それによって老化された本発明による粉末の消費に際して、新しい粉末によるものとほぼ同じ結晶化挙動が達成される。今まで慣用の老化された粉末は新しい粉末よりも明らかに低い温度で最初に結晶化し、そのため老化粉末の消費に際してへこみ部位を生じる。

【0021】

本発明による焼結粉末の更なる利点は、任意の量(0~100部)で商慣習上の未調整のポリアミドベースのレーザ焼結粉末と混合できることにある。得られる粉末混合物は、未調整のポリアミドベースの焼結粉末に対して溶解粘度の低減された増大及び更に同様に改善されたりサイクル可能性を示す。

【0022】

本発明による焼結粉末並びにこの粉末が使用される方法を以下に記載するが、本発明はそれに制限されるべきではない。
20

【0023】

選択的レーザ焼結のための本発明による焼結粉末は、カルボキシル末端基過剰を有するポリアミド、いわゆる調整されたポリアミドを有することに優れている。カルボキシル末端基過剰が少なくとも20ミリモル/kgである場合に有利なことがある。

【0024】

レーザ焼結法で熱的に負荷された商慣習上の粉末の化学的分析は分子量形成に制限された溶液粘度の明らかな増加並びに変換されたカルボキシル末端基に対するアミノ基の過剰化学量論的増大を示す。これは、一方でレーザ焼結の条件下にポリアミド粉末中の遊離アミ
30
ノ末端基及びカルボキシル末端基が互いに水分解下に反応しうる(いわゆる後縮合)ことによって明らかである。アミノ官能基の減少は第二に該基の熱酸化的分解、後続の架橋に基づいている。該調整剤は、重合において遊離アミノ末端基の数を低減させることをもたらず。従って本発明により使用されるべきポリアミドにおいてカルボキシル末端基は過剰に存在する。

【0025】

焼結粉末のポリアミドにおける本発明による過剰のカルボキシル末端基によって、本発明による焼結粉末におけるポリアミドの溶解粘度の増大並びに熱酸化的末端基損失は明らかに低減でき、もしくは回避できる。

【0026】

有利には本発明による焼結粉末は、有利には調整剤としてのモノカルボン酸又はジカルボン酸の0.01部~5部、有利には0.1~2部を有するポリアミドを有する。
40

【0027】

本発明による焼結粉末は、特に有利にはカルボキシル末端基対アミノ末端基の比2:1以上を有するポリアミドを有する。このポリアミドにおけるアミノ末端基の含有量は40ミリモル/kg未満、有利には20ミリモル/kg未満、より有利には10ミリモル/kg未満であってよい。ポリアミドの溶解粘度は、有利にはISO307による1.4~2.0、特に有利には1.5~1.8である。

【0028】

焼結粉末は調整されたポリアミド及び未調整のポリアミドからの混合物を有してもよい。
50

有利には焼結粉末は調整された及び未調整のポリアミドからの混合物を有し、その際、該混合物中の調整されたポリアミドの割合は0.1～99.9%、有利には5～95%、より特に有利には10～90%である。焼結粉末が調整された焼結粉末及び未調整の焼結粉末からの混合物を有しうることによって、焼結粉末の使用は、未調整の焼結粉末又は未調整の戻り粉末の老化状態を必要に応じて更に利用できる可能性がある。

【0029】

原則的に全てのポリアミドは調整されたポリアミドとして焼結粉末中で使用可能である。しかしながら、焼結粉末が調整されたポリアミド12又はポリアミド11を有する場合に有利なことがある。特に、焼結粉末が沈殿されたポリアミド12を有する場合に有利なことがある。沈殿されたポリアミド12の製造は、例えばDE2906647号を引用できる。特に有利には、本発明による焼結粉末は、DE19708946号又はDE4421454号に従って製造できるような丸い粒形を有する沈殿粉末を有する。特に有利には、本発明による焼結粉末は、融点185～189℃、溶融エンタルピー112±17kJ/mol及び凝固温度138～143℃を有する、例えばEP0911142号に記載されるような調整されたポリアミド12を有する。 10

【0030】

本発明による焼結粉末は、有利には10～250μm、有利には30～100μm、より特に有利には40～80μmの平均粒度 d_{50} を有するポリアミドを有する。

【0031】

本発明による調整された焼結粉末は、有利には粉末の熱老化後に再結晶温度(DSCにおける再結晶ピーク)及び/又は、新しい粉末に対してより低い値に変化しない結晶化エンタルピーを有する。熱老化とは、この場合数分から数日の間、再結晶温度から溶融温度より数度低い温度の範囲で粉末をおくことを意味する。典型的な人工的な老化は、例えば約±5Kの変動で再結晶化温度に相当する温度で、有利には7日間実施してよい。粉末の合成の際の老化は、一般に溶融温度の1～15、有利には3～10K低い温度で、その都度の構成部材についての合成時間がどれほどか次第で数分から2日までの間実施する。熱老化は、レーザ焼結において、三次元物体の層状の合成においてレーザ光線によって適用されない粉末が、合成室中の合成過程の間に溶融温度の数度未満の温度におくことによって生じる。本発明による有利な調整された焼結粉末は、粉末の熱老化後に再結晶温度(再結晶ピーク)及び/又は、より高い値に変化する結晶化エンタルピーを有する。有利には、再結晶温度も結晶化エンタルピーもいずれもより高い値に変化する。より特に有利には、新しい粉末として138℃より高い再結晶温度を有する本発明による粉末は、135℃で7日間の老化によって得られた老化粉末として新しい粉末の再結晶温度より0～3K、有利には0.1～1K高い再結晶温度を有する。 20 30

【0032】

焼結粉末は少なくとも1つの調整されたポリアミドの他に少なくとも1つの他の充填物質を有してよい。かかる充填物質は、例えばガラス粒子、金属粒子又はセラミック粒子であってよい。特に焼結粉末は充填物質としてガラス球、スチール球又は金属粉を有してよい。

【0033】

充填物質粒子は、この場合に有利にはポリアミドの粒子より小さい又はほぼ同じ大きさの平均粒度を有する。有利には充填物質の平均粒度 d_{50} は20%以下だけ、有利には15%以下だけ、より特に有利には5%以下だけ上回るべきである。粒度は、特にそれぞれのレーザ焼結における許容される層厚によって限定されている。 40

【0034】

本発明による焼結粉末は、有利には以下に記載される焼結粉末の製造方法によって製造される。この方法の場合にはポリアミドベースの焼結粉末が製造され、その際、調整されている、すなわちカルボキシル末端基過剰を有するポリアミドが使用される。意想外にも、完全に戻すことが可能な、合成特性においてほぼ新しい粉末に相当する焼結粉末は、新しい粉末の粉末製造のためにカルボキシル末端基過剰を有するベースポリアミドから出発す 50

る場合に得られることが判明した。

【0035】

このポリアミドは、有利には調整剤としてモノカルボン酸又はジカルボン酸の0.01部～5部、有利には0.1～2部を有する。有利には調整されたポリアミドは、カルボキシル末端基対アミノ末端基の比2：1以上、有利には5：1～500：1、特に有利には10：1～50：1を有する。40ミリモル/kgポリアミド未満、有利には20ミリモル/kgポリアミド未満、より有利には10ミリモル/kgポリアミド未満のアミノ末端基の含有率を有するポリアミドを焼結粉末を製造するために使用する場合に有利なことがある。

【0036】

調整されたポリアミドの製造を以下に記載する。調整されたポリアミドの製造の主要特性は既にDE4421454号及びDE19708946号から公知である。前記の文献において、このポリアミドが浸透焼結粉末に再沈殿させるための出発顆粒として記載されている。

【0037】

調整剤として、例えば直鎖状、環式及び分枝鎖状の有機の2～30個の炭素原子を有するモノカルボン酸及びジカルボン酸が適当である。ジカルボン酸のために制限されない例として、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸、コルク酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ブラシル酸及びテレフタル酸並びに相応のジカルボン酸の混合物が挙げられる。適当なモノカルボン酸は、例えば安息香酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸及びステアリン酸である。6～30個の炭素原子の長さを有する炭素鎖を有するモノカルボン酸又はジカルボン酸が特に適当である。ポリアミドをレーザ焼結で問題なく使用できるので、調整剤、有利には揮発性カルボン酸、特に沸点150℃未満、特に有利には180℃未満、より特に有利には190℃未満を有するカルボン酸は使用されない。揮発性カルボン酸の使用は、レーザ焼結において、カルボン酸が化学的に結合された形において焼結粉末中にまだ存在しない場合には妨害され得ない。それというのも焼結プロセスにおいて揮発し、かつくすぶりによってレーザレンズを妨害し、かつ最悪の場合には装置が破損しうるからである。

【0038】

モノカルボン酸もしくはジカルボン酸の概念は、この場合、遊離カルボン酸の官能基もそれぞれのカルボン酸の全ての機能的誘導体、例えば重合条件／重縮合の条件下にそれぞれ遊離カルボン酸に変換されうる酸ハロゲン化物、エステル官能基、アミド官能基、無水物、ニトリル又は相応のカルボン酸塩を含むべきである。

【0039】

調整剤は、有利には既に重合の際にポリアミド中に導入される。重合は、この場合にそれぞれのラクタム、例えばラウリンラクタム又は相応のω-アミノカルボン酸、例えばω-アミノドデカン酸から出発してよい。

【0040】

しかしながら本発明の範囲においては、調整剤を溶融物又は固体相又は溶液中で高分子アミドと、反応条件下にアミノ末端基を前記の範囲で反応させる場合に反応させることもできる。ポリアミドと調整剤との反応は、基本的にDE2906647号に記載される沈殿プロセスによるポリアミドの製造の間にも可能である。この沈殿プロセスの場合に、ポリアミド12を溶剤、有利にはエタノール中に溶解させ、かつ規定の条件下に前記溶液から晶出させる。調整剤の添加は、前記のプロセスの場合に、例えばポリアミド12の溶液中で実施してよい。

【0041】

ジアミン及びジカルボン酸をベースとするポリアミド、いわゆるAABB-ポリアミドを使用するのであれば、合成は公知の方法において相応のナイロン塩の溶液又はジアミン及びジカルボン酸の溶融物から出発して実施する。溶融流動性のジカルボン酸がDE431

10

20

30

40

50

7189号による第一級アミンの添加によって変色に対して安定化されている場合に有利なことがある。

【0042】

またAABB型の場合には、本発明によればカルボキシル末端基過剰を有する調整剤としてのモノカルボン酸又はジカルボン酸の0.01部～5部、有利には0.1～2部を有するポリアミドが製造される。有利には調整されたAABB型のポリアミドは、カルボキシル末端基対アミノ末端基の比2:1以上、有利には5:1～500:1、特に有利には10:1～50:1を有する。40ミリモル/kgポリアミド未満、有利には20ミリモル/kgポリアミド未満、より有利には10ミリモル/kgポリアミド未満のアミノ末端基含有率を有するAABB型のポリアミドを焼結粉末を製造するために使用する場合に有利なことがある。調整のために、再び前記に挙げられる全てのカルボン酸を使用してよく、その際、AABBポリアミドの場合には調整のために使用されるカルボン酸はポリアミドのジカルボン酸に相当しうる。

【0043】

得られる調整されたポリアミドを造粒し、かつ引き続き粉砕するか、又は有利にはDE2906647号、DE19708946号又はDE4421454号（ヒュルスAG社）に相応して沈殿粉末に加工する。

【0044】

本発明による方法により製造されたレーザ焼結のために使用されるポリアミドベースの新しい粉末は典型的にISO307による溶液粘度を有し、1%のリン酸でドーピングされたm-クレゾールを溶剤として有し、かつ溶剤に対して0.5質量%のポリアミドを有し、 $\eta_{re,i} = 1.4 \sim 2.0$ の溶液粘度を、有利には $\eta_{re,i} = 1.5 \sim 1.8$ の溶液粘度を有する。調整剤として0.01部～5部、有利には0.1～2部のモノカルボン酸又はジカルボン酸を含有する本発明によるレーザ焼結粉末においては、戻り粉末の新しい粉末に対する溶液粘度及びアミノ末端基含量は決して変化しないので、戻り粉末は保護篩別（Schuttsiebung）の後に再び加工できる。

【0045】

有利には本発明により製造される新しい粉末の使用から得られる戻り粉末の場合に、新しい粉末のそれぞれ選択される既定値に相応する40ミリモル/kgポリアミド未満、有利には20ミリモル/kgポリアミド未満、より有利には10ミリモル/kgポリアミド未満のアミノ末端基の含量が得られる。

【0046】

焼結粉末の製造のために、新しい粉末としての調整されたポリアミド粉末の他に戻り粉末としての調整されたポリアミド粉末を有する混合物を製造することが有利なことがある。同様に焼結粉末として、調整されたポリアミド粉末の他に未調整のポリアミド粉末も有する混合物を製造できる。更に、焼結粉末として、調整されたポリアミドの他に多様な充填物質、例えばガラス粒子、セラミック粒子又は金属粒子を備えた混合物を製造する場合に有利なことがある。典型的な充填物質は、例えば金属粉、スチール球又はガラス球である。

【0047】

充填物質粒子は、この場合に有利にはポリアミドの粒子より小さい又はほぼ同じ大きさの平均粒度を有する。有利には充填物質の平均粒度 d_{50} はポリアミドの平均粒度 d_{50} を20%以下だけ、有利には15%以下だけ、より特に有利には5%以下だけ上回るべきである。粒度は、特にそれぞれのレーザ焼結装置における許容される構造高さもしくは層厚によって限定されている。典型的には、平均直径20～80 μm を有するガラス球が使用される。

【0048】

本発明による焼結粉末は、カルボキシル末端基過剰を有するポリアミド、すなわち調整されたポリアミドを有する焼結粉末を使用することを特徴とする有利には焼結粉末の選択的レーザ焼結による成形体の製造のための方法において使用される。

10

20

30

40

50

【0049】

有利には、この方法で使用される焼結粉末はカルボキシル末端基対アミノ末端基の比2：1を有し、40ミリモル/kg未満のアミノ末端基含量を有し、かつISO307による1.4～2.0の相対溶液粘度を有する調整されたポリアミドを有する。焼結粉末はポリアミド11及び／又はポリアミド12を有してよい。

【0050】

この方法において、モノカルボン酸又はジカルボン酸又はその誘導体で調整されたポリアミドを有する焼結粉末を使用する場合に有利なことがある。焼結粉末は、1種以上の直鎖状、環式又は分枝鎖状の2～30個の炭素原子を有する有機モノカルボン酸又はジカルボン酸又はその誘導体で調整されたポリアミドを有してよい。

10

【0051】

有利には、本発明によるレーザ焼結のための方法において、ISO307による1.5～1.8の相対溶液粘度を有するポリアミド粉末を有する焼結粉末が使用される。

【0052】

本発明による方法において、使用されるポリアミドに対する0.01～5質量%、有利には0.1～2質量%の含量を有する調整のために使用されるカルボン酸を有し、かつそのアミノ末端基の含量が20ミリモル/kg、有利には10ミリモル/kgポリアミド未満である焼結粉末を使用する場合に特に有利であると判明した。

【0053】

該方法は、0.1～99.9%、有利には5～95%、特に有利には25～75%の調整された粉末の割合である調整されたポリアミド粉末及び未調整のポリアミド粉末からの混合物を有する焼結粉末が使用されるように実施できる。

20

【0054】

本発明による方法で使用される、調整されたポリアミドを有する焼結粉末は、新しい粉末、戻り粉末又は新しい粉末と戻り粉末からの混合物であってよい。該方法を、戻り粉末又は戻り粉末と新しい粉末との、新しい粉末の割合が50%未満、有利には25%未満、より特に有利には10%未満である混合物を有する焼結粉末を使用するように実施する場合に有利なことがある。特に有利には少なくとも40質量%の戻り粉末を有する焼結粉末が使用される。

【0055】

使用される焼結粉末は、更に充填体、有利には無機充填体を有してよい。かかる無機の充填体としては、例えばガラス粒子、セラミック粒子又はガラス球を使用してよい。

30

【0056】

本発明による方法並びに本発明による焼結粉末の使用及び導入によって、調整されたポリアミドを有する選択的なレーザ焼結によって製造される成形体を得られる。特に調整されたポリアミド12を有する成形体を得られる。更に、調整されたポリアミド及び未調整のポリアミドからの混合物を有する成形体を得られ、その際、調整されたポリアミドのポリアミド混合物中の割合は0.1～100%である。

【0057】

本発明による成形体は、特に本発明による焼結粉末を老化された材料として（前記のような老化）使用することによっても製造でき、その際、これは老化されない材料のそれよりもそれぞれ小さくない再結晶ピーク及び結晶化エンタルピーを有する。有利には本発明による成形体は、老化されていない材料のそれよりも高い再結晶ピーク及びより高い結晶化エンタルピーを有する老化された材料の使用下に使用される。該成形体は老化粉末の使用にもかかわらず、新しい粉末から製造された成形体と同じ特性を有する。

40

【0058】

調整されたポリアミド、特に調整されたポリアミド12を有する成形部材は、その製造において実質的により環境的に及び経済的である。それというのも全戻り粉末は成形体の製造のために使用できるからである。

【0059】

50

以下のポリアミド粉末の老化挙動のための以下の実施例は本発明をより詳細に記載するが、本発明は実施例に制限されない。

【0060】

【実施例】

例1：DE-OS 3510690号による未調整のポリアミド12（PA12）の再沈殿400kgの未調整の、加水分解的なラウリンラクタムの加水分解的重合によって製造される1.60の相対溶液粘度 η_{rei} （酸性化されたm-クレゾール中）及び末端基含量 $[COOH] = 72$ ミリモル/kg及び $[NH_2] = 68$ ミリモル/kgを有するPA12を2-ブタノンで変性されかつ1%の含水率を有する2500lのエタノールで3m³の攪拌槽（d=160cm）において5時間以内に145℃にし、かつ攪拌下に（パドル型攪拌機、d=80cm、回転数=85rpm）、前記の温度で1時間放置する。

10

【0061】

引き続きマントル温度を124℃に下げ、かつエタノールの連続的な留去下に25K/時間の冷却速度でその攪拌回転数で125℃の内部温度にする。今から同じ冷却速度においてマントル温度を109℃で、発熱で確認できる沈殿が生ずるまで該内部温度下に2K～3Kに保持する。蒸留速度を、内部温度が109.3℃を上回らないように高める。20分後に内部温度が低下し、これは沈殿の完了を示している。マントル上での更なる留去及び冷却によって懸濁液の温度を45℃にし、かつ次いで懸濁液をパドル型乾燥器（Schaufeltrockner）中に移す。エタノールを70℃/400ミリバールで留去し、かつ引き続き残留物を20ミリバール/85℃で3時間、後乾燥させる。

20

【0062】

篩別分析によって以下の値が得られる：

- < 32 μm ：8質量%
- < 40 μm ：17質量%
- < 50 μm ：26質量%
- < 63 μm ：55質量%
- < 80 μm ：92質量%
- < 100 μm ：100質量%

該生成物は433g/lのバルク密度を有する。

【0063】

例2：調整されたPA12の再沈殿

例1からの試験を100部のラウリンラクタムあたりに1部のドデカン二酸の存在下に加水分解的LL-重合によって得られたPA12顆粒で繰り返す： $\eta_{rei} = 1.55$ 、 $[COOH] = 132$ ミリモル/kg、 $[NH_2] = 5$ ミリモル/kg。攪拌回転数（1000rpm）をのぞいて、溶解条件、沈殿条件及び乾燥条件は例1で選択されるものに相当する。該生成物は425g/lのバルク密度を有する。

30

【0064】

篩別分析によって以下の値が得られる：

- < 32 μm ：8質量%
- < 40 μm ：27質量%
- < 50 μm ：61質量%
- < 63 μm ：97質量%
- < 90 μm ：100質量%

40

例3：（本発明による）

未調整の例1からのポリアミド粉末を調整された例2からのポリアミド粉末と1：1の比で混合した。該混合物は $\eta_{rei} = 1.58$ を有する。

【0065】

例4：（比較例）

例1からの粉末を充填物質としてのガラス球（40～80 μm ）と3：2の比で混合し、かつ混和した。

50

【0066】

例5：（本発明による）

例4と同様に例2からの粉末を充填物質としてのガラス球（40～80 μm ）と3：2の比で混合し、かつ混和した。

【0067】

例6：

レーザ焼結における熱的効果を乾燥チャンバにおいて160℃で熱処理試験によって低速度撮影機（Zeitraffer）でシミュレーションした。例1～5からの焼結粉末を使用した。熱処理試験の時間に依存する後縮合のための η_{rel} 値を第1表にまとめる：
第1表：乾燥チャンバにおける160℃での熱処理試験（例6）

10

【0068】

【表1】

例	η_{rel} 開始時点	η_{rel} 1時間後	η_{rel} 4時間後	η_{rel} 8時間後
1 (比較)	1,60	1,82	2,20	2,30
2	1,55	1,55	1,58	1,62
3	1,58	1,62	1,74	1,79
ガラス球を用いる				
4 (比較)	1,63	1,92	2,45	3,19
5	1,61	1,78	1,86	1,94

20

【0069】

実施例をもとに、本発明による例2、3及び5による全てが調整されたポリアミドを有する焼結粉末が従来の技術による焼結粉末よりも明らかに低減された溶液粘度の上昇を有することが非常によく確認できる。本発明による焼結粉末は8時間の試験時間後にも2未満の溶液粘度を有し、かつそれによって戻り粉末は再びレーザ焼結に使用できる。

30

【0070】

以下の例7及び8は調整されたポリアミド12粉末及び未調整のポリアミド12粉末の溶液粘度の、レーザ焼結の実施の際の合成時間に依存した変化を示す。例8は調整された材料及び未調整の材料からの混合物についてのレーザ焼結実施の際の溶液粘度の変化を示している。

【0071】

例7：（比較例）

焼結粉末を例1に従って製造し、かつレーザ焼結装置（EOSINT P350、EOS GmbH社、Plane gg）中で使用した。30時間の合成時間後に溶液粘度は $\eta_{\text{rel}} = 1.94$ であり、65時間後に溶液粘度は2.10である。

40

【0072】

例8：（本発明による）

焼結粉末を例2に従って製造し、かつレーザ焼結装置（EOSINT P350、EOS GmbH社、Plane gg）中で使用した。70時間の合成時間後に戻り粉末の溶液粘度は $\eta_{\text{rel}} = 1.59$ である。

【0073】

明らかに、例8からの戻り粉末はメッシュ幅200 μm を有するふるいでの保護篩別の後に例7からの戻り粉末の存在下に再びレーザ焼結のために使用できることが確認される。

【0074】

例9：（本発明による）

50

例 2 による調整された焼結粉末及び例 1 による未調整の材料からの質量比 1 : 1 の混合物を製造し、かつ例 7 及び 8 に従って使用する。該混合物は $\eta_{rel} = 1.57$ の溶液粘度を有する。45 時間の合成時間後に溶液粘度 $\eta_{rel} = 1.74$ である。

【0075】

調整されたポリアミドを有する焼結粉末及び未調整のポリアミドを有する焼結粉末からの混合物は例 7 による焼結粉末よりも実質的に大きい溶液粘度の安定性を有することが明らかに確認される。

【0076】

例 10 a - c (比較例)、10 d (本発明による) : 回転フラスコ中での熱処理及び熱負荷 :

例 10 a に関しては例 1 に相応して製造された粉末を変更せずに使用した。例 10 b 及び c については乾燥の間に 0.1 質量 % の次亜リン酸並びに 0.5 質量 % のオルトリン酸を懸濁液に添加する。例 10 d については例 2 による試料は同じ酸装備を施した。モデル試験については 100 g の試料ごとに乾燥された粉末を回転フラスコ中で 5 l / 時間の一定の窒素流下に 165 °C で 24 時間保持した。中性もしくはリン酸ドーピングされた m-クレゾール中の溶液粘度形成を実施し (第 2 表、図 1 ~ 3)、かつ酸性末端基もしくは塩基性末端基の消費を比較する (第 2 表)。該表及び図 1 ~ 3 をもとに確認できるように、例 10 d による本発明による試料だけが全負荷時間にわたりその末端基含量もしくは溶液粘度を変化させない。

【0077】

図 1 ~ 3 は熱処理時間に依存した溶液粘度の経過を示している。図 1 は例 10 a による粉末についての曲線を示している。図 2 は例 10 b による粉末についての曲線を示している。図 3 は例 10 c による粉末についての曲線を示している。例 10 d の結果の図示は省いた。それというのも試験時間にわたって溶液粘度の大きな変化が確認できなかったからである。

【0078】

第 2 表 : 例 10 による 165 °C での熱処理試験 :

【0079】

【表 2】

試料	例 10 a		例 10 b		例 10 c		例 10 d	
	無触媒 未調節		無触媒 未調節		触媒 未調節		触媒 調節	
時間	0	24	0	24	0	24	0	24
η_{rel}	1,67	2,87	1,60	3,02	1,60	2,77	1,60	1,61
$\eta_{rel} (H^+)$	1,61	2,79	1,60	2,88	1,60	2,66	1,60	1,59
COOH	61,40	19,80	143,00	117,00	148,00	131,00	112,00	114,00
	64,40	19,90	143,00	117,00	148,00	132,00	113,00	111,00
NH2	59,90	11,00	54,00	2,00	57,00	0,00	8,00	7,00
	60,30	11,90	54,00	2,20	57,00	2,20	9,00	11,00
時間	0	24	0	24	0	24	0	24
合計	123,00	31,30	197,00	119,10	205,00	132,60	121,00	121,50
差	2,80	8,40	89,00	114,90	91,00	130,40	104,00	103,50

【0080】

例 11 : 老化試験

人工的な熱老化のために、例 1 及び例 2 からの粉末を真空乾燥チャンバ中で 135 °C において 7 日間人工的に老化させた。

【0081】

本発明による粉末の更なる調査のために、本発明により製造される粉末にも構成部材の試

料にも D S C 装置（パーキンエルマー D S C 7）での D I N 5 3 7 6 5 による D S C 調査を実施した。この調査の結果を第 3 表にまとめる。

【 0 0 8 2 】

第 3 表：老化試験の結果

【 0 0 8 3 】

【表 3】

	溶融ピーク	溶融エンタルピー	再結晶ピーク	再結晶エンタルピー
	°C	J/g	°C	J/g
例 2 からの粉末 新しい	187,5	126,6	143,4	78,4
熱老化後の例 2 からの粉末	187,5	128,8	144,3	78,9
例 1 からの粉末 新しい	188,4	124,2	138,4	64,9
熱老化後の例 1 からの粉末	192,2	124,9	133,1	59,0

10

20

【 0 0 8 4 】

第 3 表での結果をもとに明らかに確認できるように、本発明による例 2 による粉末は老化プロセスの後に新規材料の再結晶温度よりも更に高い再結晶温度（再結晶ピーク）を有する。例 1 による公知の未調整の比較粉末はそれに対して老化プロセスの経過の後に再結晶温度の明らかな増大を示す。

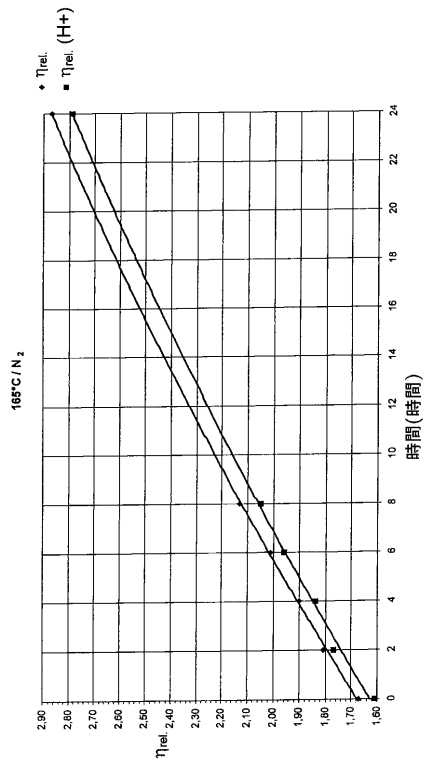
【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は例 9 a による無触媒の未調整新規粉末の後縮合を示すグラフである。

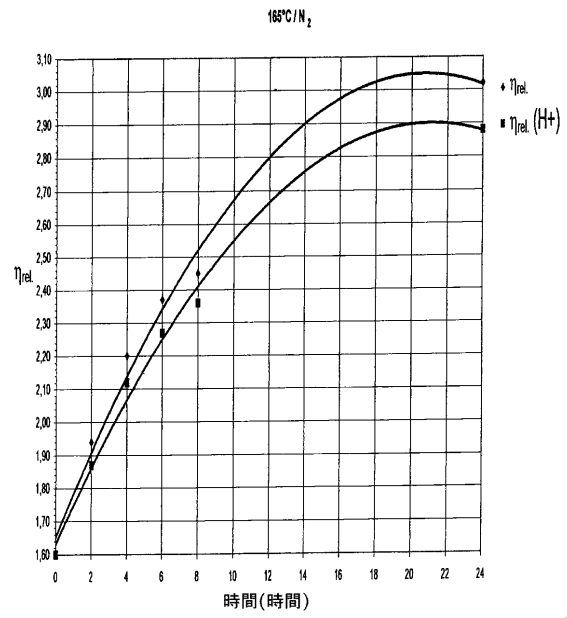
【図 2】図 2 は例 9 b による触媒された未調整新規粉末の後縮合を示すグラフである。

【図 3】図 3 は例 9 c による触媒された未調整新規粉末の後縮合を示すグラフである。

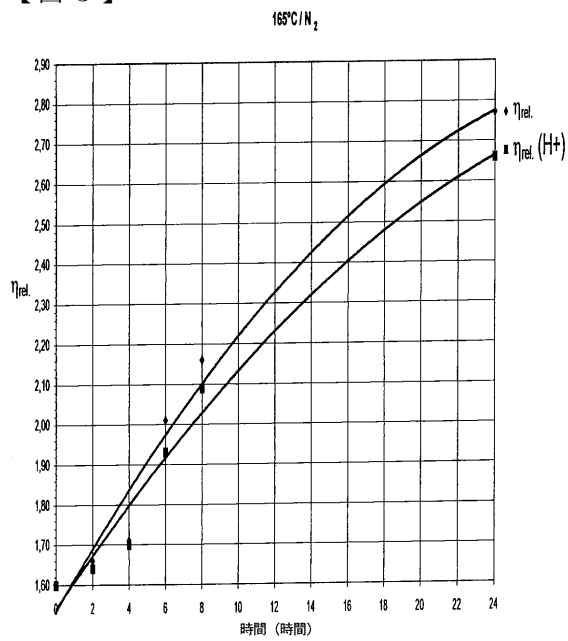
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 マイク グレーベ
 ドイツ連邦共和国 ボーフム バルドウルシュトラッセ 2 4
- (72)発明者 ハインツ ショルテン
 ドイツ連邦共和国 ハルテルン アム ゼー レーヴィンケル 3
- (72)発明者 ヴォルフガング クリストフ
 ドイツ連邦共和国 マール ヴィルヘルムーレームブルックーシュトラッセ 2 7
- (72)発明者 フランツーエーリッヒ バウマン
 ドイツ連邦共和国 デュルメン ライトアッカー 1 7
- (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 トーマス シファー
 ドイツ連邦共和国 ハルテルン アム ゼー ブリンクヴェーク 7 ツェー
- Fターム(参考) 4F213 AA29 AC04 WA22 WA25 WB01 WL02 WL12 WL23 WL25 WL28
 4J002 CL01W CL01X CL03W CL03X DA066 DL006 DM006 FA086 FD016