

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5328360号

(P5328360)

(45) 発行日 平成25年10月30日(2013.10.30)

(24) 登録日 平成25年8月2日(2013.8.2)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 3/14 (2006.01)

C O 8 J 3/14 C F G

請求項の数 13 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-538318 (P2008-538318)	(73) 特許権者	501073862
(86) (22) 出願日	平成18年10月12日(2006.10.12)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2009-514998 (P2009-514998A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公表日	平成21年4月9日(2009.4.9)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/067308		ウザー シュトラーセ 1-11
(87) 国際公開番号	W02007/051691		Rellinghauser Stras
(87) 国際公開日	平成19年5月10日(2007.5.10)		se 1-11, D-45128 Es
審査請求日	平成21年9月17日(2009.9.17)		sen, Germany
(31) 優先権主張番号	102005053071.0	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成17年11月4日(2005.11.4)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100128679
			弁理士 星 公弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミドをベースとする超微粉末の製造法、超微粒のポリアミド粉末ならびにその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアミドをベースとする超微粉末の製造法であって、その際、0.5%のm-クレゾール溶液中で25℃にて測定された、1.5～2.0の範囲の相対溶液粘度 η_{rel} を有するポリアミドを、圧力および/または温度の作用下で少なくとも部分的な溶液を作製するためにアルコール媒体と、無機粒子の存在下で接触させ、引き続き該ポリアミドを少なくとも部分的な溶液から沈殿させる、ポリアミドをベースとする超微粉末の製造法において、静的光散乱または動的光散乱を用いてピーク分析の体積加重中央値としてアルコール媒体中の懸濁液の形で測定された、0.001～0.8 μ mの範囲の無機粒子の平均サイズ d_{50} を有する、アルコール媒体中に懸濁された無機粒子を有する懸濁液を使用することを特徴とする、前記製造法。

【請求項 2】

Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、SiO₂、ZnO、Bi₂O₃、CeO₂、ITO、ATO、IZO、窒化ホウ素、炭化ホウ素、混合酸化物およびスピネルからなる群から選択された、アルコール媒体中に懸濁された無機粒子の懸濁液を使用することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

1000kJ/m³より大きいエネルギー供給の導入下で無機粒子をアルコール媒体中に懸濁することによって得られる懸濁液を使用することを特徴とする、請求項1または2記載の方法。

【請求項 4】

懸濁液の全質量に対して 10～60 質量%の、目的に応じて 20～50 質量%の範囲の粒子の含有率を有する懸濁液を使用することを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

5～200 m²/g の範囲の比表面積を有する無機粒子をアルコール媒体中に懸濁することによって得られる懸濁液を使用することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

無機粒子をアルコール媒体中に、リン酸、一塩基のまたは二塩基のリン酸塩、リン酸エステル、ホスホン酸、有機変性ホスホン酸、硫酸、硫酸誘導体、硝酸、有機鉍酸、1 つ以上の酸性プロトンをも有する有機化合物、カルボン酸、フェノール、塩基性有機化合物およびアミンからなる群から選択された安定化添加剤または添加剤の混合物の存在下で懸濁することによって得られる懸濁液を使用することを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 7】

アルコール媒体としてポリアミドの沈殿および／または無機粒子の懸濁のために、1：1～1：5 の範囲の酸素原子対炭素原子の数比を有する 1 つ以上のアルコールを使用することを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

20

アルコール媒体としてポリアミドの沈殿および／または無機粒子の懸濁のためにエタノールを使用することを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

0.5%の η_{rel} の m-クレゾール溶液中で 25℃にて測定された、1.5～2.0 の範囲の相対溶液粘度 η_{rel} を有するポリアミドを、圧力および／または温度の作用下で少なくとも部分的な溶液を作製するために、静的光散乱または動的光散乱を用いてピーク分析の体積加重中央値としてアルコール媒体中の懸濁液の形で測定された、0.001～0.8 μ m の範囲の無機粒子の平均サイズ d_{50} を有する、アルコール媒体中の無機粒子の懸濁液と接触させ、引き続き該ポリアミドを少なくとも部分的な溶液から沈殿させることによって得られる、ポリアミドをベースとする超微粉末において、5～100 m²/g の範囲の BET に従った比表面積；70 μ m より小さい微粉度 d_{50} ；250～1000 g/l の範囲のかさ密度 SD；およびポリアミド粉末の全質量に対して無機粒子 0.1～80 質量%の粒子含有率を特徴とする、ポリアミドをベースとする超微粉末。

30

【請求項 10】

コーティング剤としての、請求項 9 記載のまたは請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法に従って得られる、ポリアミドをベースとする超微粉末の使用。

【請求項 11】

成形体を製造するための、請求項 9 記載のまたは請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法に従って得られる、ポリアミドをベースとする超微粉末の使用。

【請求項 12】

40

射出成形、押出成形またはブロー成形によって成形体を製造するための請求項 11 記載の使用。

【請求項 13】

顆粒の製造および射出成形、押出成形またはブロー成形による引き続く熱可塑性加工によって成形体を製造するための請求項 11 記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミド微粉末の分野にある。

【0002】

50

殊に、本発明はポリアミドをベースとする超微粉末の製造法に関し、その際、0.5%のm-クレゾール溶液中で25℃にて測定された、1.5~2.0の範囲の相対溶液粘度 η_{rel} を有するポリアミドを、圧力および／または温度の作用下で少なくとも部分的な溶液を作製するためにアルコール媒体と、無機粒子の存在下で接触させ、引き続き該ポリアミドを少なくとも部分的な溶液から沈殿させる。さらに本発明に含まれるのは、標準ポリアミド沈殿粉末の範囲にある高いBET表面積およびかさ密度を有するポリアミド微粉末、ならびに該ポリアミド微粉末の使用である。

【0003】

例えばコーティングのための、または成形部材を作製するための、ポリアミドベースの粉末は、その高い耐化学薬品性ならびに非常に良好な機械的特性を特徴とする。その際、例えばDE-A 2905547に従う、エタノール系溶液からの沈殿によって得られる粉末は、その加工挙動に関して、例えばDE-A 1570392に従う、粉碎処理から得られる生成物より優れている。それというのも、沈殿から、より丸みのある、そのためより良好に流動しうる粒子が生じるからである。それ以外に、例えばDE-C 2855920に従っても得られる粉碎粉末は幅広い粒度分布を有するが、それは他方で高い分級コストを必要とする。粉碎粉末が $\eta_{rel} < 1.7$ においてしか経済的に製造可能でない一方で、沈殿粉末のさらなる利点は、分子量の大きい変動幅($\eta_{rel} = 1.5 \sim 2.0$)にある。

10

【0004】

ポリアミド微粉末は、理想的には多数の要求を満たすべきである。そのため、粉末の微粉度(Feinheit)が十分な状態で、高いBET表面積と大きいかさ密度を結び合わせることは追求するに値する。

20

【0005】

例えば高いBET表面積は、コーティングされるべき表面に対する粉末の付着を改善するために、またはそうして全ての種類の顔料または添加剤の吸収が改善されるために、多くの場合において望ましいとされる。

【0006】

ポリアミド微粉末からの構成部材(Bauteilen)を製造するためのいわゆるレーザー焼結法の場合にも、高いBET表面積が有利である。それというのも、これにより粉末粒子間の付着の実現性が高められうるからである。

30

【0007】

しかしながら、残念なことに従来では、高いBET表面積の利点には、存在するプロセスにおいて円滑な処理を困難にするかさ密度がどうしても伴う。通常、高いかさ密度および高いBET表面積は2つの要求される特性であり、それらは相矛盾する。2つの要求が考慮に入れられるポリアミドベースの粉末は、現在公知の従来技術に従っては製造可能でない。たしかにDE-A 19708956は、2段階の沈殿処理によって得られた、高いかさ密度を有するポリアミド微粉末を記載するが、一方でこれらの粉末は相変わらず低いBET表面積を有する。

【0008】

ポリアミド粉末と無機顔料(例えば二酸化チタン)の組み合わせ物も、たしかに高いかさ密度を有するが、しかし微粉末ではなく、それらは高いBET表面積も示さない。

40

【0009】

同様に、粒状物質がポリアミドの沈殿中に単に存在するだけでは、所望された特性の組み合わせはほとんど生じない。例えばDE-A 3510690は、記載されたDE-A 3510690の実施例による、沈殿法に従ってエタノールから得られる、なかでも白色顔料(粒状二酸化チタン)の存在下におけるポリアミド粉末を開示する。ただし測定は、この実施例に従って得られた粉末が、非常に小さいBET表面積との組み合わせにおいて比較的良好なかさ密度を有するか、または十分なBET表面積を、しかしながらその時にはもはや十分高くないかさ密度を不利な形で有するかのどちらかを示す。高いBET表面積と250~1000 g/Lのかさ密度とからの組み合わせを有するポリアミド微粉末は、

50

DE-A 3 5 1 0 6 9 0 によって提供されない。

【0010】

説明された従来技術に鑑みて、本発明の課題は、十分な微粉度にて高いBET表面積と、十分に良好な加工性、すなわち所望された範囲のかさ密度とを組み合わせる、ポリアミドをベースとする微粉末の製造法であった。

【0011】

さらなる一課題は、十分に高いかさ密度との組み合わせにおいて高いBET表面積を有するポリアミド微粉末を供給することにあった。

【0012】

もう一課題は、本発明によるポリアミド微粉末の使用可能性の説明にあった。そのためポリアミドをベースとする微粉末から簡単な公知の方法に従って、高められた強度値、例えば弾性率または引張強度を、一方でまた非常に良好な衝撃強さ特性も提供する構成部材および成形体が得られるべきである。

【0013】

これらならびにその他の、さらに詳しく記載されなかった、しかしながら容易に従来技術の議論からもたらされる課題は、請求項1の特徴を有する方法により解決される。生成物に関して、それに相応するカテゴリーの独立請求項は、本発明による課題の解決を示す。使用可能性に関して、それらに相当する請求項による解決が開示される。

【0014】

0.5%のm-クレゾール溶液中で25℃にて測定された、1.5～2.0の範囲の相対溶液粘度 η_{rel} を有するポリアミドを、圧力および／または温度の作用下で少なくとも部分的な溶液を作製するためにアルコール媒体と、無機粒子の存在下で接触させ、引き続き該ポリアミドを少なくとも部分的な溶液から沈殿させる、ポリアミドをベースとする超微粉末の製造法にて、無機粒子の懸濁液をアルコール媒体中で使用することによって、容易には予測されえない方法で、冒頭で論じられた特性プロフィールを満たす、ポリアミドをベースとする微粉末を初めて得ることに成功する。

【0015】

本発明の範囲において、高いかさ密度および高いBET表面積を有する加工性のポリアミド微粉末は、ポリアミド沈殿（ポリアミドの沈殿）を、無機粒子を含有するアルコール懸濁液中で実施することによって得ることが出来た。例えば、たしかに沈殿が粒子（白色顔料）の存在下でも実施されたDE-A 3 5 1 0 6 9 0と違って、本発明の方法によって粒子の懸濁液が作製され、かつポリアミドの沈殿が、粒子のこの懸濁液の存在下で行われる。この際、意想外の結果として、BET表面積およびかさ密度に関して所望された特性を有する最適に加工可能なポリアミド微粉末が得られる。

【0016】

本発明による手順に従って、無機粒子との組み合わせにおけるポリアミド微粉末が結果的に生じる。

【0017】

その際、アルコール媒体中で懸濁液の形で存在する無機粒子の使用は、本発明の方法のために特別な意味をもつ。有利な一方法変法において、本発明による方法は、アルコール媒体中に懸濁された無機粒子からの懸濁液を使用することを特徴とし、その際、粒子は、アルコール媒体中で懸濁液の形でピーク分析の体積加重中央値(volumengewichteter Medianwert)として静的光散乱または動的光散乱を用いて測定された、0.001～0.8 μm の範囲の平均粒度 d_{50} を有する。なおさらに有利には、粒子が0.005～0.5 μm の範囲の、および極めて有利には0.01～0.3 μm の範囲のサイズ d_{50} を有する無機粒子の懸濁液が使用される。示されたような粒度は、静的光散乱または動的光散乱を用いた公知の測定法に従って懸濁液中で測定される。光散乱法を介して得られた値は、分離された粒子または懸濁液中の一次粒子のアグロメレートであってもよい。本発明に関して重要なのは、実際に懸濁液中に含有された粒子が、一次粒子またはアグロメレートにせよ、示された範囲の d_{50} 値を有することである。粒度の測定は、例えばZetasize

10

20

30

40

50

er 3000 Hsa (Malvern Instruments, UK) を用いて行われうる。粒度が $0.8 \mu\text{m}$ の d_{50} 値を上回る場合、微粉末が結果的に生じないおそれが強まる。それから沈殿に際して、場合によっては大きいポリアミド粉末粒子が結果的に生じかねない。

【0018】

無機粒子として本発明の意味において使用可能な化合物の性質は、幅広い範囲にわたって変化してもよい。大きな関心がもたれるのは、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 ZnO_2 、 Bi_2O_3 、 CeO_2 、ITO（酸化すず（IV）でドーブされた酸化インジウム）、ATO（酸化アンチモンでドーブされた酸化すず（IV））、IZO（酸化亜鉛でドーブされた酸化インジウム）、窒化ホウ素、炭化ホウ素、混合酸化物およびスピネルからなる群から選択された、アルコール媒体中に懸濁された無機粒子を有する懸濁液を使用する方法である。とりわけ有利なのは、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）の使用である。

10

【0019】

この関連において、有利には、酸化アルミニウムは熱分解由来であってもよい。その際、熱分解とは、相応する酸化アルミニウム粉末が、火炎中での適切な出発材料の反応によって得られることと理解されるべきである。熱分解法は、火炎酸化および火炎加水分解を包含する。酸化アルミニウムの大規模工業的な製造のために、なかでも水素—酸素火炎中での塩化アルミニウムの火炎加水分解が利用される。一般に、このように製造された酸化アルミニウム粒子は、アグリゲートされた一次粒子の形で存在し、その際、一次粒子は細孔をもたず、かつヒドロキシル基をその表面に有する。塩化アルミニウムから酸化アルミニウムへの反応に際して、副生成物として塩酸が生じ、それは酸化アルミニウム粒子に付着する。通常、水蒸気を用いた処理によって塩酸の大部分が粒子から除去される。

20

【0020】

とりわけ本発明のために適した酸化アルミニウム粉末には、なかでも：AEROXIDE^(R) Alu C、AEROXIDE^(R) Alu 65、AEROXIDE^(R) Alu 130、全てDegussa AG、SpectrAlTM 100 Fumed Alumina、SpectrAlTM 51 Fumed Alumina、SpectrAlTM 81 Fumed Alumina、全てCabot Corpが含まれる。

【0021】

目的に適った一方法変法は、 $5 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の比表面積を有する無機粒子をアルコール媒体中に懸濁することによって得られる懸濁液を使用することを予定する。

30

【0022】

無機粒子は、アルコール媒体中の懸濁液として使用される。懸濁液を得るために、粒子はアルコール媒体中に微細に分散される。これはそれ自体公知の方法に従って行われる。その際、高いエネルギー供給を可能にする方法がとりわけ有利である。そのような方法は、例えばドイツ国特許出願10360766またはドイツ国特許出願102005032427.4の中で記載されている。

【0023】

有利な一実施態様において、本発明の方法は、 $1000 \text{ kJ}/\text{m}^3$ より大きいエネルギー供給の導入下でアルコール媒体中に無機粒子を懸濁することによって得られる懸濁液を使用することを特徴とする。これによって、一般的に、すでに非常に有用な粒子の懸濁液がアルコール中で生じる。上で述べられたエネルギー供給は、公知の集成装置(Aggregate)によって実行されうる。適切な集成装置は、遊星型ニーダー、ローターステーターマシン(Rotor-Stator-Maschinen)、アジテーターボールミル(Ruehrwerkkugelmuehle)、ローラー台(Walzenstuhl)等であってもよい。

40

【0024】

懸濁液をまず $1000 \text{ kJ}/\text{m}^3$ 未満のエネルギー供給により前懸濁液の形成下で製造し、この前懸濁液を少なくとも2つの部分流に分け、これらの部分流を高エネルギーミル内で少なくとも 500 bar の圧力下に置き、ノズルを介して放圧し、かつガス—または

50

液体充填された反応室内で遭遇させ、かつ場合により高エネルギー粉碎を1回以上繰り返す方法の形もとりわけ適していることが判明した。

【0025】

懸濁液中の無機粒子の量は、幅広い範囲にわたって変化してもよい。粒子の種類、無機粒子のサイズならびにアルコール媒体の特別な性質に応じて、より小さい固体—またはより大きい固体含有率が有効でありうる。しかしながら、一般的に、本発明の目的のために可能な限り固体を多く含んだ懸濁液を使用することは目的に適っている。有利な方法の変形において、懸濁液の全質量に対して10～60質量%の範囲の粒子の含有率を有する懸濁液が使用される。とりわけ好適に使用可能な懸濁液には、15～50質量%の、さらにより目的に適った形で20～50質量%の固体含有率を有するものが含まれる。

10

【0026】

本発明による方法に含まれるアルコール媒体中の無機粒子の懸濁液は、可能な限り安定しているべきである。その際、とりわけ安定しているとは、本発明の意味において1ヶ月の、一般に少なくとも6ヶ月の期間内における沈殿作用および再アグロメレーション(Reagglomeration)に対する懸濁液の安定性と理解される。

【0027】

とりわけ安定な懸濁液を達成するために、アルコール媒体中での無機粒子の分散に際して懸濁液を安定化させうる添加剤が存在している場合、さらに有利であることが判明した。

【0028】

このような添加剤は、例えばリン酸およびその一塩基のまたは二塩基のリン酸塩、リン酸エステル、ホスホン酸、有機変性ホスホン酸、硫酸およびそれらの誘導体、硝酸、一般に有機鉍酸である。さらに、酸性プロトンをも有する有機化合物、例えばカルボン酸またはフェノールが使用されうる。例えばアミンをベースとする塩基性有機化合物も適している。

20

【0029】

本発明のために役に立つ懸濁液は、アルコール媒体中で作製される。これは、純粋なアルコール、複数のアルコールの混合物または、水またはポリアミドの所望された沈殿に本質的に不利に影響を及ぼさないその他の物質の内容成分を有するアルコールであってもよい。本発明による懸濁液のアルコール媒体は、有利には非アルコール物質（有利には水）の50質量%より小さい、とりわけ有利には10質量%未満の含有率を、かつとりわけ目的に適った形で異なる非アルコール物質の1質量%未満の含有率を有する。本発明のために、一般的に、ポリアミドの沈殿を所望された条件（圧力および温度）下で可能にするアルコールの全ての種類またはその混合物が考慮に入れられる。個々の場合において、当業者により大きな手間がかからずに、この方式を特別な要求に合わせる事が可能である。有利には、本発明の方法のために、アルコール媒体としてポリアミドの沈殿および／または無機粒子の懸濁のために、1：1～1：5の範囲の酸素原子対炭素原子の数比を有する1つ以上のアルコールが使用される。

30

【0030】

無機粒子の懸濁液を製造するための典型的なアルコールは、1：1、1：2、1：3、1：4および1：5の酸素対炭素の比を有するアルコール、有利には1：2および1：3の酸素対炭素比を有するアルコール、とりわけ有利には1：2の酸素対炭素比を有するアルコールである。極めて有利には、目的に応じて、無機粒子の懸濁液の製造に際してならびにポリアミドの沈殿に際してエタノールが使用される。

40

【0031】

本発明により沈殿可能なポリアミド（それゆえ、つまり出発物質として使用可能な化合物）は、公知のかつ提供されうる物質の全体のバンド幅(Bandbreite)である。有利には本発明の方法のために使用可能なポリアミドとして、なかでもポリアミド11、ポリアミド12および、カルボンアミド基1個当たり12個を上回る脂肪族結合した炭素原子を有するポリアミド、有利にはポリアミド12を包含する。それ以外に、それらに相応するコポ

50

リアミドまたはホモポリアミドおよびコポリアミドからの混合物も使用されえ、それらは記載された構成成分の少なくとも70質量%を含有する。それに従って、モノマーとして、それらは1つ以上のモノマー、例えばカプロラクタム、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタンジアミン(1, 5)、オクタメチレンジアミン(1, 8)、ドデカメチレンジアミン、イソホロンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、アジピン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、アミノウンデカン酸の0~30質量%を含有する。以下でポリアミドと呼ばれる記載されたホモポリアミドおよびコポリアミドは、(DIN 53727に従って0.5%のm-クレゾール溶液中で25℃にて測定された)1.5~2.0の、有利には1.70~1.95の相対溶液粘度を有する顆粒または粗粒として使用される。それらは、公知の方法に従った、重縮合、加水分解または酸分解による重合もしくは活性アニオン重合によって製造されうる。有利には、末端基比 $\text{NH}_2/\text{COOH} = 40/60 \sim 60/40$ を有する未調整のポリアミドが使用される。使用するポリアミドは、最大0.2質量パーセントの H_3PO_4 を含有してもよい。有利には、 H_3PO_4 不含のポリアミドが使用される。しかしながら、目的に応じて、未調整のポリアミド、言い換えれば、末端基比 $\text{NH}_2/\text{COOH} = 90:10$ および $80:20$ もしくは $10:90$ および $20:80$ であるポリアミドも使用されうる。

【0032】

沈殿させるためのポリアミドの溶液は、全ての公知の方法で製造されうる。有利なのは、無機粒子の懸濁液の存在下における、アルコール媒体中へのポリアミドの可能な限り完全な溶解である。溶解は、圧力および/または温度の使用によって促進されうる。目的に応じて、ポリアミドはアルコール媒体中に装入され、かつ高められた温度の作用下で必要な時間にわたって溶解される。無機粒子の懸濁液は、ポリアミドの溶解前、溶解中または溶解後に添加してもよい。目的に応じて、無機粒子の懸濁液はポリアミドといっしょに装入される。溶解プロセスは、好適な形で、調整された攪拌集成装置の使用によって支持される。ポリアミドの沈殿も同様に、圧力および/または温度の使用によって支持されうる。そのため有利には、温度の低下および/または溶媒、すなわちアルコール媒体の留去(有利には減少された圧力下で)によりポリアミドの沈殿が生じる。しかしながら、抗溶剤(anti-Loesungsmittel)(沈殿剤)の添加によって沈殿を支持することも可能である。

【0033】

本発明の対象は、0.5%のm-クレゾール溶液中で25℃にて測定された、1.5~2.0の範囲の相対溶液粘度 $\eta_{r,0.1}$ を有するポリアミドを、圧力および/または温度の作用下で少なくとも部分的な溶液を作製するためにアルコール媒体中の無機粒子の懸濁液と接触させ、引き続き該ポリアミドを少なくとも部分的な溶液から沈殿させることによって得られる、ポリアミドをベースとする超微粉末にも関し、その際、該ポリアミド粉末は、 $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、有利には $10 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のBETに従った比表面積； $70 \mu\text{m}$ より小さい微粉度 d_{50} ； $250 \sim 1000 \text{ g/l}$ の範囲のかさ密度SD；およびポリアミド粉末の全質量に対して、無機粒子0.1~80質量%、有利には1~60質量%の粒子含有率を特徴とする。

【0034】

BET表面積は、DIN 66131に従って、Brunauer-Emmett-Tellerに従う窒素の吸着によって測定される。

【0035】

微粉度 d_{50} は、Malvern Mastersizer S Version 2.18を用いたレーザー光線における光散乱によって測定される。

【0036】

かさ密度は、DIN 53644によりもたらされる。

【0037】

粒子含有率は、DIN EN ISO 3451第1部および第4部に従った灰分/強熱残分測定によって測定される。

【0038】

10

20

30

40

50

溶液粘度の測定は、D I N 3 0 7 に従った 0 . 5 % のメタークレゾール溶液中で行った。

【0039】

有利な沈殿粉末は、250～800の範囲の、およびとりわけ有利には300～500 g / Lのかさ密度を有する。この範囲には、最適な加工性が存在する。

【0040】

本発明のポリアミド微粉末は、特性の卓越した組み合わせによって特徴づけられる。記載された特性に加えて、それらはなお比較的狭い粒度分布も提供し、このことは実施例から読み取られる。それらの際立った特性に基づき、粉末は多数の適用に適している。

【0041】

ポリアミドをベースとする超微粉末の有利な使用は、コーティング剤としての使用を包含する。粉末は、全ての公知のかつ適したコーティング法に従って申し分のない被覆をもたらす。回転焼結粉末のみならず静電粉末も製造されうる。そのため沈殿粉末自体は、困難な金属部材のコーティングに際して、延性およびエッジコーティングに際しての際立った特性と同様またアルコール性水溶液に対する安定性も示す。被覆の機械的強度は、高水準にある。

【0042】

本発明の沈殿粉末は、成形体および構成部材の製造にも同様に優れた形で適している。その他の点では、本発明によるポリアミド微粉末からの材料は、優れた機械的特性も有する。そうして本発明による微粉末は、高められた強度値、例えば弾性率または引張強度の他に非常に良好な衝撃強さ特性も示す。

【0043】

従って本発明は、種々の形状および構造の成形体および／または構成部材を製造するための、ポリアミドをベースとする超微粉末の使用も包含する。この際、粉末自体から出発し、かつ成形体または構成部材のどちらかが、公知の成形法に従って、有利には射出成形、押出成形またはブロー成形によって直接的に製造されうる。

【0044】

この代わりに、粉末もまず顆粒状にし、その後、また公知の方法に従って、すなわち本質的に射出成形、押出成形またはブロー成形によって熱可塑性に加工してもよい。

【0045】

以下で、本発明は、実施例および比較例を手がかりにしてより詳細に説明される。

【0046】

試験

本発明の方法に際して使用されるべき、アルコール媒体（エタノール）中での無機粒子の懸濁液の製造

懸濁液1（S1）：

100 lのステンレス鋼バッチ容器(Ansatzbehälter)中に、エタノール77 kgを装入した。引き続き、Y s t r a l社のC o n t i - T D S 3（ステータスリット：4 mmのリング(Kranz)および1 mmのリング、ローター／ステーターの間隔 約1 mm)の作動状態にて、せん断条件下で23 kgのA E R O X I D E ^(R) A l u C (B E T 100 m² / g)、D e g u s s a社をバッチ容器中に加えた。添加の終了後、なお3000 rpmにて30分の間、後せん断した。

【0047】

この前懸濁液を、高エネルギーミル U l t i m a i z e r H J P - 2 5 0 5 0 (S u g i n o社)によって、2500 barの圧力および直径0.25 mmのダイヤモンドノズルにて2つの行程に送り、かつそれによって集中的にさらに粉碎する。

【0048】

A l₂O₃に対して2%の純粋なH₃PO₄濃度が達成されるように、85%のリン酸の添加を、前懸濁液の製造中に溶解機中で行った。

【0049】

懸濁した後に、 $0.18\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒度 d_{50} を動的光散乱によって測定した(Malvern Instruments, UKのZetasizer 3000 Hsa)。示されるのは、ピーク分析の体積加重中央値である。

【0050】

懸濁液2 (S2) :

100 lのステンレス鋼バッチ容器中に、エタノール44 kgおよび H_3PO_4 1.00 kg (85%)を装入した。引き続き、Ystral社のConti-TDS 3 (ステータースリット: 4 mmのリングおよび1 mmのリング、ローター/ステーターの間隔 約1 mm)の作動状態にて、せん断条件下で21 kgのAEROXIDE^(R) Al₂O₃ (BET 100 m²/g)、Degussa社をバッチ容器中に加えた。約18 kgのAEROXIDE^(R) Al₂O₃の後、再び低い粘度を達成するために、さらに H_3PO_4 0.13 kg (85%)を添加した。添加の終了後、3000 rpmにて30分の間、後せん断した。25分のせん断時間にて、さらに H_3PO_4 1.2 kg (85%)を添加し、そうしてAl₂O₃に対して11%の H_3PO_4 (85%)の濃度を達成する。

10

【0051】

この前懸濁液を、高エネルギーミル Ultimizer HJP-25050 (Sugino社)によって、2500 barの圧力および直径0.25 mmのダイヤモンドノズルにて2つの行程に送り、かつそれによって集中的にさらに粉砕する。

【0052】

20

懸濁した後に、 $0.14\text{ }\mu\text{m}$ の粒度 d_{50} を動的光散乱によって測定した(Malvern Instruments, UKのZetasizer 3000 Hsa)。示されるのは、ピーク分析の体積加重中央値である。

【0053】

懸濁液3 (S3) :

100 lのステンレス鋼バッチ容器中に、エタノール77 kgを装入した。引き続き、Ystral社のConti-TDS 3 (ステータースリット: 4 mmのリングおよび1 mmのリング、ローター/ステーターの間隔 約1 mm)の作動状態にて、せん断条件下で23 kgのAEROXIDE^(R) Al₂O₃ (BET 100 m²/g)、Degussa社をバッチ容器中に加えた。添加の終了後、なお3000 rpmにて30分の間、後せん断した。

30

【0054】

この前懸濁液を、高エネルギーミル Ultimizer HJP-25050 (Sugino社)によって、2500 barの圧力および直径0.25 mmのダイヤモンドノズルにて2つの行程に送り、かつそれによって集中的にさらに粉砕する。

【0055】

リン酸の添加は、懸濁液製造中に溶解機中で行った。高エネルギーミルによる行程後、さらなる安定化のためにCublen P 50 (SchwarzおよびZschimmer GmbHの市販製品、水中で50%の2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸の溶液)を、Al₂O₃量に対して2質量%のCublen P 50の濃度が達成される量で添加した。

40

【0056】

懸濁した後に、 $0.13\text{ }\mu\text{m}$ の粒度 d_{50} を静的光散乱によって測定した(Malvern Instruments, UKのZetasizer 3000 Hsa)。示されるのは、ピーク分析の体積加重中央値である。

【0057】

懸濁液4 (S4) :

100 lのステンレス鋼バッチ容器中に、エタノール77 kgを装入した。引き続き、Ystral社のConti-TDS 3 (ステータースリット: 4 mmのリングおよび1 mmのリング、ローター/ステーターの間隔 約1 mm)の作動状態にて、せん断条

50

件下で23kgのAEROXIDE^(R) Alu C (BET 100m²/g)、Degussa社をバッチ容器中に加えた。添加の終了後、なお3000rpmにて30分の間、後せん断した。

【0058】

この前懸濁液を、高エネルギーミル Ultimaizer HJP-25050 (Sugino社)によって、2500barの圧力および直径0.25mmのダイヤモンドノズルにて2つの行程に送り、かつそれによって集中的にさらに粉碎する。

【0059】

それから安定化のために、得られた懸濁液に集中的な完全混合下で85%のリン酸を添加し、そうしてAl₂O₃量に対して2%の純粋なH₃PO₄の濃度を達成し、かつCublen P 50 (SchwarzおよびZschimmer GmbHの市販製品、水中で50%の2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸の溶液)を添加し、そうして全懸濁液に対して2質量%のCublen P 50の濃度を達成する。

【0060】

懸濁した後に、0.06μmの粒度d₅₀を静的光散乱によって測定した(Malvern Instruments, UKのZetasizer 3000 Hsa)。示されるのは、ピーク分析の体積加重中央値である。

【0061】

懸濁液5 (S5) :

100lのステンレス鋼バッチ容器中に、エタノール77kgを装入した。引き続き、Ystral社のConti-TDS 3 (ステータスリット: 4mmのリングおよび1mmのリング、ローター/ステーターの間隔 約1mm)の作動状態にて、せん断条件下で23kgのVP 酸化ジルコニウム PH、Degussa社をバッチ容器中に加えた。添加の終了後、なお3000rpmにて30分の間、後せん断した。

【0062】

この前懸濁液を、高エネルギーミル Ultimaizer HJP-25050 (Sugino社)によって、2500barの圧力および直径0.25mmのダイヤモンドノズルにて2つの行程に送り、かつそれによって集中的にさらに粉碎する。

【0063】

全懸濁液に対して2質量%のCublen P 50の量 (SchwarzおよびZschimmer GmbHの市販製品、水中で50%の2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸の溶液)を、後の安定化のために添加する一方で、リン酸の添加を再び懸濁中に溶解機に行った。

【0064】

懸濁した後に、0.08μmの粒度d₅₀μmを静的光散乱によって測定した(Malvern Instruments, UKのZetasizer 3000 Hsa)。示されるのは、ピーク分析の体積加重中央値である。

【0065】

高いかさ密度および低いBET表面積を有するポリアミド微粉末の製造 (本発明によらない比較例A~D)。

【0066】

比較例A: 未調整のPA12の2段階の沈殿

加水分解による重合によって製造された、1.62の相対溶液粘度および75ミリモル/kg COOHもしくは69ミリモル/kg NH₂の末端基含量を有する未調整のPA12 50kgを、2-ブタノンおよび1%の含水率で変性されたエタノール310Lと、5時間以内に0.8m³-攪拌釜中で145℃にもたらし、かつ攪拌下 (ブレード型攪拌機、d=80cm、回転数=49rpm)にて1時間この温度で放置する。引き続き、ジャケット温度を124℃に減少させ、かつエタノールを連続的に留去しながら25K/hの冷却速度により同じ攪拌回転数で内部温度を125℃にもたらし。それ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下に保つ。内部温度を同じ冷却速度で1

10

20

30

40

50

17℃にもたらし、次いで60分一定に保つ。その後、さらに40K/hの冷却速度で留去し、そうして内部温度を111℃にもたらし。この温度で、熱の発生より認められうる沈殿が生じる。蒸留速度を、内部温度が111.3℃を超えて上昇しない限り高める。25分後、内部温度は低下するが、このことは沈殿の終了を示す。ジャケットを介してのさらなる留去および冷却によって、懸濁液の温度を45℃にもたらし、かつ懸濁液をその後にブレード型乾燥機に移送する。

【0067】

エタノールを70℃/400mbarで留去し、引き続き残分を20mbar/86℃で3時間、後乾燥する。

【0068】

比較例B：PA1010の2段階の沈殿

実施例Aに応じて、1,10-デカンジアミンおよびセバシン酸の重縮合によって得られる、以下のデータを有するPA1010-サンプル50kgを沈殿させる：

$\eta_{rel} = 1.84$ 、 $[COOH] = 62$ ミリモル/kg、 $[NH_2] = 55$ ミリモル/kg

沈殿条件を、実施例Aに対して以下のように変更した：

溶解温度：155℃、核形成温度/時間：128℃/60分

沈殿温度：120℃、沈殿時間：1時間、攪拌回転数：90rpm。

【0069】

比較例C：PA1212の2段階の沈殿

実施例Aに応じて、1,10-デカンジアミンおよびドデカン二酸の重縮合によって得られる、以下のデータを有するPA1212-顆粒サンプル50kgを沈殿させる：

$\eta_{rel} = 1.80$ 、 $[COOH] = 3$ ミリモル/kg、 $[NH_2] = 107$ ミリモル/kg

沈殿条件を、実施例Aに対して以下のように変更した：

溶解温度：155℃、核形成温度：123℃、核形成時間：60分

沈殿温度：117℃、沈殿時間：60分、攪拌回転数：110rpm。

【0070】

比較例D：白色顔料の存在下でのDE-A3510690による未調整のPA12の1段階の沈殿

加水分解による重合によって製造された、1.62の相対溶液粘度および75ミリモル/kg COOHもしくは69ミリモル/kg NH_2 の末端基含量を有する未調整のPA1250kgを、2-ブタノンおよび1%の含水率で変性されたエタノール310Lと、5時間以内に3m³-攪拌釜(d=160cm)中で152℃にもたらし、かつ攪拌下(ブレード型攪拌機、d=80cm、回転数=80rpm)にて1時間この温度で放置する。引き続き、ジャケット温度を124℃に減少させ、かつエタノールを連続的に留去しながら25K/hの冷却速度により同じ攪拌回転数で内部温度を125℃にもたらし。それから同じ冷却速度にてジャケット温度を、108℃で熱の発生により認められうる沈殿が生じるまで、内部温度より2K~3K下に保つ。蒸留速度を、内部温度が109.7℃を超えて上昇しない限り高める。20分後、内部温度は低下するが、このことは沈殿の終了を示す。ジャケットを介してのさらなる留去および冷却によって、懸濁液の温度を45℃にもたらし、かつ懸濁液をその後にブレード型乾燥機に移送する。

【0071】

エタノールを70℃/500mbarで留去し、引き続き残分を20mbar/86℃で3時間、後乾燥する。

【0072】

以下で、高いかさ密度および高いBET表面積を有するポリアミド微粉末の製造を、実施例を手がかりにして説明する。結果は、表1の中でまとめられる。

【0073】

実施例1：DE-A3510690と同じ、しかしながら懸濁液S1の添加下での未調

10

20

30

40

50

整のPA12の1段階の沈殿

加水分解による重合によって製造された、1.62の相対溶液粘度および75ミリモル／kg COOHもしくは69ミリモル／kg NH₂の末端基含量を有する未調整のPA12 50kgを、2-ブタノンおよび1%の含水率で変性されたエタノール290Lおよび17.4kgの懸濁液S1と、5時間以内に0.8m³-攪拌釜中で145℃にもたらし、かつ攪拌下（ブレード型攪拌機、d=80cm、回転数=85rpm）にて1時間この温度で放置する。引き続き、ジャケット温度を124℃に減少させ、かつエタノールを連続的に留去しながら25K/hの冷却速度により同じ攪拌回転数で内部温度を125℃にもたらし。それから同じ冷却速度でジャケット温度を、109℃で熱の発生により認められうる沈殿が生じるまで、内部温度より2K~3K下に保つ。蒸留速度を、内部温度が109.3℃を超えて上昇しない限り高める。20分後、内部温度は低下するが、このことは沈殿の終了を示す。ジャケットを介してのさらなる留去および冷却によって、懸濁液の温度を45℃にもたらし、かつ懸濁液をその後にブレード型乾燥機に移送する。エタノールを70℃/500mbarで留去し、引き続き残分を20mbar/86℃で3時間、後乾燥する。

10

【0074】

実施例2：懸濁液S2の添加下での未調整のPA12の1段階の沈殿

方法は実施例1と同じであった。懸濁液S2の17.4kgを使用した。

【0075】

実施例3：懸濁液S2の添加下での未調整のPA12の1段階の沈殿

方法は実施例1と同じであった。懸濁液S2の34.8kgを使用した。バッチのエタノール量を290Lから275Lへと減少させた。

20

【0076】

実施例4：懸濁液S3の添加下での未調整のPA12の1段階の沈殿

方法は実施例1と同じであった。懸濁液S3の17.4kgを使用した。

【0077】

実施例5：懸濁液S3の添加下での未調整のPA12の1段階の沈殿

方法は実施例1と同じであった。懸濁液S3の34.8kgを使用した。バッチのエタノール量を290Lから275Lへと減少させた。

【0078】

実施例6：懸濁液S4の添加下での未調整のPA12の1段階の沈殿

方法は実施例1と同じであった。懸濁液S4の17.4kgを使用した。

30

【0079】

実施例7：懸濁液S5の添加下での未調整のPA12の1段階の沈殿

方法は実施例1と同じであった。懸濁液S5の17.4kgを使用した。

【0080】

実施例8：懸濁液S2の添加下での未調整のPA1010の1段階の沈殿

実施例1に応じて、1,10-デカンジアミンおよびセバシン酸の重縮合によって得られる、以下のデータを有するPA1010-サンプル50kgを沈殿させる：

$\eta_{rel} = 1.84$ 、 $[COOH] = 62$ ミリモル/kg、 $[NH_2] = 55$ ミリモル/kg

40

沈殿条件を、実施例1に対して以下のように変更した：

沈殿温度：120℃、沈殿時間：2時間、攪拌回転数：90rpm

懸濁液S2の17.4kgを使用した。

【0081】

実施例9：懸濁液S2の添加下での未調整のPA1012の1段階の沈殿

実施例1に応じて、1,10-デカンジアミンおよびドデカン二酸の重縮合によって得られる、以下のデータを有するPA1012-顆粒サンプル50kgを沈殿させる：

$\eta_{rel} = 1.76$ 、 $[COOH] = 46$ ミリモル/kg、 $[NH_2] = 65$ ミリモル/kg

50

沈殿条件を、実施例 1 に対して以下のように変更した：

溶解温度：155℃、沈殿温度123℃、沈殿時間：40分、攪拌回転数：110rpm
懸濁液 S2 の 17.4kg を使用した。

【0082】

実施例 10：懸濁液 S2 の添加下での未調整の PA1012 の 1 段階の沈殿

実施例 1 に応じて、1,10-デカンジアミンおよびドデカン二酸の重縮合によって得られる、以下のデータを有する PA1012-顆粒サンプル 400kg を沈殿させる：

$\eta_{rel} = 1.80$ 、 $[COOH] = 3$ ミリモル/kg、 $[NH_2] = 107$ ミリモル/kg

沈殿条件を、実施例 1 に対して以下のように変更した：

溶解温度：155℃、沈殿温度117℃、沈殿時間：60分、攪拌回転数：110rpm
懸濁液 S2 の 17.4kg を使用した。

【0083】

【表 1】

第1表

	η_{rel}	BET (m ² /g)	<10%	<50%	<90%	SD g/l
実施例1	1,69	12,3	16	33	55	383
実施例2	1,67	16,3	15	28	51	344
実施例3	1,70	19,70	12	36	70	431
実施例4	1,68	15,3	12	29	52	382
実施例5	1,68	19,3	17	41	80	320
実施例6	1,64	20,3	17	42	74	310
実施例7	1,68	15,3	14	29	53	380
実施例8	1,82	15,7	21	36	75	381
実施例9	1,75	17,1	19	34	76	379
実施例10	1,79	16,5	23	42	73	370
比較例A	1,60	2,60	78	137	211	432
比較例B	1,81	2,1	50	78	120	440
比較例C	1,79	2,5	50	96	210	480
比較例D	1,61	2,8	32	71	101	493

【0084】

η_{rel} = 分子量の基準としての比粘度；

BET = ポリアミド粉末の表面積 (m²/g)；

<10% = 10% が示された直径未満である積分粒度分布 (integrale Korngroessenverteilung)；

<50% = 50% が示された直径未満である積分粒度分布；

<90% = 90% が示された直径未満である積分粒度分布；

SD = ポリアミド粉末のかさ密度 (g/l)

【0085】

顆粒の製造および特性決定

実施例 1、3 および比較例 A からの粉末を、Coperion 社の二軸押出機 ZSK 25 中で、220℃ および 8kg/h の流量にて溶融し、押出しかつ顆粒化した。

【0086】

引き続き、標準試験体を射出成形によって製造し、かつ ISO 527 に従った引張試験および ISO 179 1e/U に従った衝撃強さを 23℃ および -40℃ で測定した。

【0087】

結果は、表 2 の中に示されている。

【0088】

【表 2】

第2表：

特性値	実施例1	実施例2	実施例A
弾性率 MPa	1821	1790	1471
伸張点での引張強度 N/mm ²	51	49	46
伸張伸び %	4, 5	4, 9	5, 2
引裂強度 N/mm ²	37	38	36
引裂伸び %	150	210	210
衝撃強さ 23°C kJ/m ²	9 x 破断なし	10 x 破断なし	8 x 破断なし
衝撃強さ -40°C kJ/m ²	8 x 破断なし	8 x 破断なし	4 x 破断なし

10

【0089】

弾性率、引張強度、引裂強度、伸長—および引裂伸び(Streck-und Reissdehnung)を、ISO 527に従った引張伸び試験において測定した。

【0090】

衝撃強さをISO 179 1 e/Uに従って測定した。

20

【0091】

本発明により製造されたポリアミド粉末を用いて得られた試験体がより高い弾性率と同様より高い引張強度値を提供することが認められる。

フロントページの続き

- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (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
- (72)発明者 ハラルト ヘーガー
ドイツ連邦共和国 リューディングハウゼン アム ドルン 11
- (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 ライトアッカー 17
- (72)発明者 ヴォルフガング ロルツ
ドイツ連邦共和国 ヴェヒタースバッハ フェルトシュトラッセ 9
- (72)発明者 クリストフ バッツ＝ゾーン
ドイツ連邦共和国 ハーナウ＝ミッテルブーヘン リートシュトラッセ 10アー

審査官 菊地 則義

- (56)参考文献 特開昭61-223058 (JP, A)
特開2005-015589 (JP, A)
特開昭62-121731 (JP, A)
特開昭61-221274 (JP, A)
特開昭48-092449 (JP, A)
特開平10-292052 (JP, A)
特開2002-080629 (JP, A)
特開2004-277726 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J 3/00-3/28
C08J 99/00