

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5225680号
(P5225680)

(45) 発行日 平成25年7月3日 (2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月22日 (2013.3.22)

(51) Int. Cl. F I
C08L 77/00 (2006.01) C O 8 L 77/00
C08K 3/00 (2006.01) C O 8 K 3/00
C09D 7/12 (2006.01) C O 9 D 7/12
C09D 177/00 (2006.01) C O 9 D 177/00
C09D 177/12 (2006.01) C O 9 D 177/12

請求項の数 21 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-540680 (P2007-540680)	(73) 特許権者	505005522
(86) (22) 出願日	平成17年11月10日 (2005.11.10)		アルケマ フランス
(65) 公表番号	特表2008-519879 (P2008-519879A)		フランス国エフ92700コロンプ、リュ ・デスティエンヌ・ドルブ、420
(43) 公表日	平成20年6月12日 (2008.6.12)	(74) 代理人	100092277
(86) 国際出願番号	PCT/FR2005/002810		弁理士 越場 隆
(87) 国際公開番号	W02006/051222	(72) 発明者	オーヴラル、 ティエリー
(87) 国際公開日	平成18年5月18日 (2006.5.18)		フランス国 64230 ポエイ ドゥ レスカル リュ カミ サリエ 14
審査請求日	平成20年11月7日 (2008.11.7)	(72) 発明者	セニンゲル、 ティエリー
(31) 優先権主張番号	0412029		フランス国 75008 パリ リュ ド ゥ ミロメニル 106
(32) 優先日	平成16年11月12日 (2004.11.12)	(72) 発明者	ロワイアン、 カリン
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		フランス国 27500 ポンーオーデメ ル アンパス デ プラス 4
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 大きな粒径のシリカを用いたオルガゾルの合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応媒体中に1~30 μm の平均直径を有する沈殿法で作られたシリカを導入することを特徴とする、少なくとも一種の重合可能なモノマーのアニオン重合によって平均直径が60~100 μm のポリアミドまたはコポリエステルアミド粉末粒子を製造する方法。

【請求項2】

ポリアミドまたはコポリエステルアミドの粉末粒子が回転楕円体の形をしている請求項1に記載の方法。

【請求項3】

沈殿法で作られたシリカの平均直径が2~20 μm である請求項1または2に記載の方法

10

【請求項4】

沈殿法で作られたシリカの平均直径が3~11 μm である請求項3に記載の方法。

【請求項5】

沈殿法で作られたシリカの平均直径が4~8 μm である請求項4に記載の方法。

【請求項6】

沈殿法で作られたシリカがシリカ、アルミノシリケート、酸化アルミニウムまたはアルミナおよび／または二酸化チタンの中から選択される請求項1~5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

20

シリカがデグッサ (Degussa) 社から商品名シペルナ (Sipernat、登録商標) 320DSまたはシペルナ (Sipernat、登録商標) 50Sで市販のシリカまたはグレース (Grace) 社から商品名シロイド (Syloid、登録商標) 807、シロイド (Syloid、登録商標) ED2またはシロイド (Syloid、登録商標) ED5で市販のシリカの中から選択される請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

重合可能なモノマーに対する沈殿法で作られたシリカの重量比が10～50000 ppmである請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

重合可能なモノマーがラウリルラクタム、カプロラクタム、エナントラクタムおよびカプリルラクタムの中から選択される請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の方法。 10

【請求項 10】

ポリマー粒子がポリアミド12、ポリアミド6またはポリアミド6/12から成る請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

下記 (1) ～ (3) の混合物 (合計で100モル%) を重合する請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の方法：

(1) 1～98%のラウリルラクタム、カプロラクタム、エナントラクタムおよびカプリルラクタムの中から選択されるラクタム、

(2) 1～98%のラウリルラクタム、カプロラクタム、エナントラクタムおよびカプリルラクタムの中から選択される上記以外のラクタム、 20

(3) 1～98%のカプロラクトン、バレロラクトンおよびブチロラクトンの中から選択されるラクトン。

【請求項 12】

反応媒体中に少なくとも1種のN,N'-アルキレンビスアミドを加える請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

溶剤として沸点が120～170℃のパラフィン系炭化水素画分を使用する請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の方法で得られるポリアミド粉末。 30

【請求項 15】

請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の方法で得られるコポリエステルアミド粉末。

【請求項 16】

請求項 14 または 15 に記載の粉末の被覆、インキ組成物、ペイント組成物の製造での使用。

【請求項 17】

ステンレス板またはアルミニウム板のような金属基材の被覆またはプラスチック基板の被覆での請求項 16 に記載の使用。

【請求項 18】

請求項 14 または 15 に記載の粉末の化粧組成物、医薬組成物の製造での使用。 40

【請求項 19】

請求項 14 または 15 に記載の粉末の金属粉末とのアロイ、金属酸化物粉末とのアロイの製造での使用。

【請求項 20】

請求項 14 または 15 に記載の粉末のレーザー光線 (レーザー焼結)、I R照射または紫外線照射による熔融で凝集させた物品の製造での使用。

【請求項 21】

請求項 14 または 15 に記載の粉末のプラスチック磁石の製造での使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平均直径が40～150 μ m、好ましくは60～100 μ mで、粒度分布の幅が狭いポリアミド樹脂の粉末に関するものである。

本発明は特に、粒子が回転楕円体（spheroidal）の形で存在する粒子（すなわち回転楕円体形の粒子）に関するものである。

回転楕円体とは略球形（approximately sperical）の固体である。

【背景技術】

【0002】

ポリアミド粉末、特に回転楕円体の粒子の形で存在する粉末は基材、特に金属基材のコーティング（コイル塗装）、固体または液体のインキおよびペイント組成物、化粧および／または医薬調合物で使用される。これらの粉末は全てのポリアミド樹脂と同様に、多くの化学品、特に有機化合物、例えばアルデヒド、ケトン、エステル、脂肪または炭化水素に対して高い耐薬品性を示し且つ優れた機械特性（耐摩耗性、耐衝撃性、耐摩擦性）を有している。

【0003】

完全に球形のポリアミド-12の粉末を合成する一つの方法はカリウムステアレートを含む流動パラフィン中に140℃でラウリルラクタムを溶かした後、カリウムラクタメートと三塩化磷とを加えて重合を開始する方法である。（下記文献参照）

【特許文献1】日本特許J61-233019

【特許文献2】日本特許J72-024960

【0004】

この方法はラウリルラクタムと一種以上の他のラクタム、例えばカプロラクタムとから得られるコポリアミドの完全に球形な粉末の合成に適している（下記文献参照）。

【特許文献3】日本特許J72-025157

【0005】

この方法で得られる粉末は実質的に気孔を有していない。多孔質なポリアミド粒子、特に粒度分布の幅が狭い回転楕円体の多孔質ポリアミド粒子をラクタムの懸濁液中（下記文献4、5参照）または有機溶液中（下記文献6参照）で工業的にアニオン重合で製造する方法は公知である。

【特許文献4】フランス特許第1213993号公報

【特許文献5】フランス特許第1602751号公報

【特許文献6】ドイツ特許第1183680号公報

【0006】

これらの特許に記載の方法ではポリアミド粒子を形成した液体媒体からポリアミド粒子分離することで直接得ることができる。アニオン重合に用いられる有機溶媒は一般に脂肪族および／または芳香族の炭化水素かその混合物（例えば炭化水素成分）の中から選択され、その沸点は一般に140～170℃である。先ず最初にラクタムのラクタムまたは混合物を溶剤中または混合物中に他の成分、例えば無機または有機の充填剤の存在下で完全に溶かす。下記文献に記載のように、粒子の平均直径は処理パラメータ、例えば攪拌速度や、添加する一連の反応物の量や、導入する充填剤の重量を用いて制御される。

【0007】

【特許文献7】フランス特許第FR 1213993号公報

【特許文献8】フランス特許第FR 1521130号公報

【特許文献9】欧州特許第EP 192515号公報

【0008】

下記文献に記載のように、加える充填剤は結晶化の核（種）の役目をする。

【特許文献10】欧州特許第EP 303 530号公報

【特許文献11】欧州特許第EP 192 515号公報

【0009】

いくつかの用途、例えばコイル塗装用には平均直径が40 μm 以上、さらには60 μm 以上であるポリアミドまたはコポリエステルアミドの粒子が必要である。

【0010】

我々は特許文献11（欧州特許第EP 192 515号公報）に記載の条件下で結晶化核となる細分割した充填剤（例、パイロジェンシリカ）を用いて、攪拌速度を下げ、および／または、導入する結晶化核の量を減らしてテストした。しかし、これらの操作、処理を行っても40 μm 以上の直径を有する粒子は再現性よく得られず、60 μm 以上の直径を有する粒子はできなかった。この場合にはなによりも反応媒体を確実に均一化するため攪拌速度は過度に下げることができない。充填剤の量を減らしても直径を増やすことはできず、反応媒体中に過剰な量で存在する不純物が結晶化核を分裂させる作用をする。

10

【0011】

本出願人は重合の問題を解決して平均直径が40～150 μm 、好ましくは60～100 μm で粒度分布の幅が狭いポリアミドまたはコポリエステルアミド粒子を得る方法を見出している。この方法では重合媒体中に平均直径が1～30 μm 、好ましくは2～20 μm 、さらに好ましくは3～11 μm 、より好ましくは4～8 μm である無機充填剤を導入する必要がある。この充填剤の導入で反応媒体中存在する不純物の効果を減らすことができ、攪拌速度を過度に下げる必要を避けることができる。この形式の無機充填剤を用いると平均直径が40 μm 以上、好ましくは60 μm 以上のポリアミドまたはコポリエステルアミド粒子を確実に製造することができる。

【0012】

20

下記文献には細かく分割した有機または無機の充填剤の存在下でラクタムを溶液アニオン重合してポリアミド粒子を製造する方法が記載されている。

【特許文献12】欧州特許第EP 192515号公報

【0013】

充填剤は細かく分割し、脱水したシリカにすることができる。

下記文献にはラクタムを過飽和状態にした溶剤中でラクタムをアニオン重合して平均直径が1～20 μm のポリアミド粒子を製造する方法が記載されている。

【特許文献13】欧州特許第EP 303530号公報

【0014】

この特許ではシリカまたはタルクにすることができる細分割した充填剤の形をした結晶化核を反応媒体中に導入することができる。

30

下記文献では予め形成したポリアミド粉末の存在下でラクタムの溶液重合を行う。

【特許文献14】フランス特許第FR 1 601 195号公報

【0015】

下記文献では反応装置の壁上にポリアミドが凝集しない状態で予め形成したポリアミド粉末の存在下でラクタムの溶液重合を行う。また、最初に、顔料、例えばカーボンブラックや酸化チタン（IV）を加えることができる。

【特許文献15】フランス特許第FR 1213993号公報

【0016】

以上の全ての特許で重合媒体中に導入される充填剤は細かく分割された無機粒子か、ポリアミド粉末である。

40

下記文献には平均直径が0.01～10 μm である細かく分割された無機または有機の充填剤の存在下で2つのラクタムとラクトンとの共重合によるコポリエステルアミド粒子を製造する方法が記載されている。

【特許文献16】欧州特許第EP 1 172 396号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

しかし、上記の全ての文献には、平均直径が1～30 μm の無機充填剤を用いて平均直径が40～150 μm のポリアミドまたはコポリエステルアミドの粒子を得ることができるというこ

50

とは記載がない。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明は、平均直径が40～150 μm 、好ましくは60～100 μm でポリアミドまたはコポリエステルアミドの粉末粒子の製造方法に関するものである。本発明方法では反応媒体中に平均直径が1～30 μm の無機充填剤を導入して少なくとも一種の重合可能なモノマーをアニオン重合する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の一実施例ではポリアミドまたはコポリエステルアミドの粒子は60～100 μm の平均直径を有する。 10

本発明の一実施例ではポリアミドまたはコポリエステルアミドの粒子は回転楕円体の形状を有する。

本発明の一実施例では無機充填剤の平均直径が2～20 μm である。

本発明の一実施例では無機充填剤の平均直径が3～11 μm である。

本発明の一実施例では無機充填剤の平均直径が4～8 μm である。

本発明の一実施例では無機充填剤はシリカ、アルミノシリケート、酸化アルミニウムまたはアルミナおよび／または二酸化チタンの中から選択される。

本発明の一実施例では無機充填剤はシリカである。

本発明の一実施例ではシリカは沈殿法で作られたシリカから選択される。 20

【0020】

本発明の一実施例ではシリカはデグッサ (Degussa) 社から商品名シペルナ (Sipernat、登録商標) 320DSまたはシペルナ (Sipernat、登録商標) 50Sで市販のシリカまたはグレース (Grace) 社から商品名シロイド (Syloid、登録商標) 807、シロイド (Syloid、登録商標) ED2またはシロイド (Syloid、登録商標) ED5で市販のシリカの中から選択される

本発明の一実施例では重合可能なモノマーに対する無機充填剤の重量比が10～50000ppm、好ましくは100～20000 ppm、さらに好ましくは100～15000 ppmである。

本発明の一実施例では重合可能なモノマーはラウリルラクタム、カプロラクタム、エナントラクタムおよびカプリルラクタムから選択される。

本発明の一実施例ではポリアミド粒子はポリアミド12、ポリアミド6またはポリアミド6/12から作られる。 30

【0021】

本発明の一実施例ではモノマー混合物が下記から成る (合計100モル%)

(1) 1～98%のラウリルラクタム、カプロラクタム、エナントラクタムおよびカプリルラクタムの中から選択されるラクタム、

(2) 1～98%のラウリルラクタム、カプロラクタム、エナントラクタムおよびカプリルラクタムの中から選択される上記以外のラクタム、

(3) 1～98%のカプロラクトン、バレロラクトンおよびブチロラクトンの中から選択されるラクトン。

本発明の一実施例では少なくとも一種のN,N'-アルキレンビスアミドを反応媒体に加える。 40

本発明の一実施例では溶剤として沸点が120～170℃、好ましくは140～170℃のパラフィン系炭化水素画分が使用される。

【0022】

本発明はさらに、上記方法で得られるポリアミド粉末またはコポリエステルアミド粉末に関するものである。

本発明はさらに、上記粉末の

定義される上記のコーティング、インキ組成物、ペイント組成物、化粧組成物、医薬組成物、金属粉とのアロイ、金属酸化物粉末とのアロイ、レーザー光線 (レーザー焼結)、IR線または紫外線による溶融による上記粉末の凝集 (アグロメレーション) による物品の製造 50

での使用にも関するものである。

本発明の一実施例では、上記粉末が金属基材、例えばステンレスまたはアルミニウム板のコーティングまたはプラスチック基材のコーティングに使用される。

本発明の一実施例では上記粉末がプラスチック磁石の製作で使用される。

【0023】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

無機充填剤

無機充填剤はシリカ、アルミノシリケート、酸化アルミニウムまたはアルミナ、酸化チタン（IV）またはこれら無機充填剤の混合物の中から選択できる。好ましい無機充填剤はシリカである。例としては下記の名称で市販のシリカが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0024】

デグッサ（Degussa）社から市販の商品名シペルナ（Sipernat、登録商標）160、Sipernat 310、Sipernat 320、Sipernat 320DS、Sipernat 325C、Sipernat 350、Sipernat 360、Sipernat 383 DS、Sipernat 500LS、Sipernat 570、Sipernat 700、Sipernat 22LS、Sipernat 50S、Sipernat D10、Sipernat D17、Sipernat C600、Sipernat C630、Sipernat 820A、Sipernat 850、Sipernat 880、Sipernat 44、Sipernat 44MM S、Sident 8、Sident 9、Sident 10、Sident 22S（デグッサ（Degussa）社のパンフレット「SIPERNAT Fallungskieselsauren und Silikate」参照）

【0025】

20

バスフ（BASF）社から市販のシリカ顔料サンシル（San-Sil、登録商標）CG-102、San-Sil AN-102およびSan-Sil BD-73。

グレース（Grace）社から市販のシロイド（Syloid、登録商標）C809、Syloid C810、Syloid C812、Syloid ED2、Syloid ED5（グレース（Grace）社のパンフレット「コーティングおよびインキ用艶消し剤」および技術データ参照）。

ユベール（Huber）社のゼオシル（Zeosyl、登録商標）T166、Zeosyl T80、Zeolex 7（ユベール（Huber）社の技術パンフレット「アンチケーキング、流動剤、分散剤、キャリア、加工助剤」参照）

イネオス（Ineos）社のガシル（Gasil、登録商標）HP210、ネオシル（Neosil、登録商標）CL2000。

30

【0026】

PPG社のルベロ（Lo-vel、登録商標）275、Lo-vel 27、Lo-vel 2003、Lo-vel 2000、Lo-vel 28、Lo-vel 29、Lo-vel 275、Lo-vel 39A、Lo-vel HSF、Lo-vel 271。

ロジア（Rhodia）社のティクソシル（Tixosil、登録商標）34K、ティクソレック（Tixolex、登録商標）28、Tixolex 17。

【0027】

これらのシリカの中で沈殿法シリカが好ましい。商品名Sipernat 320DS、Sipernat 50SおよびSyloid ED5で市販のものが特に好ましいが、これらに限定されるものではない。

上記無機充填剤の混合物の場合には、異なるシリカの混合物、シリカとアルミナとの混合物またはシリカと酸化チタン（IV）との混合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0028】

重合可能なモノマー

本発明で使用可能な重合可能なモノマーはラクタム、例えばラウリルラクタム、カプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタムまたはこれらの混合物の中から選択できる。好ましいのはラウリルラクタム単独、カプロラクタム単独またはこれらの混合物である。

複数のラクタムとラクトンとの共重合によってコポリエステルアミドにすることもできる。（下記文献参照）

50

【特許文献 17】欧州特許第EP 1172396号公報

【0029】

この場合の混合物は下記を共重合する（合計で100モル％）：

（1）1～98％のラウリルラクタム、カプロラクタム、エナントラクタムおよびカプリルの中から選択されるラクタム

（2）1～98％のラウリルラクタム、カプロラクタム、エナントラクタムおよびカプリルの中から選択される上記以外のラクタム；

（3）1～98％のカプロラクトン、バレロラクトンおよびブチロラクトンの中から選択されるラクトン。

【0030】

コポリエステルアミドの場合には、カプロラクタム、ラウリルラクタムおよびカプロラクトンを30～46％、30～46％および8～40％の比率で使用する（合計で100モル％）。この方法は複数のラクタムとラクトンとの混合物よりも、ラクタムかその混合物に適用するのが好ましい。

【0031】

重合方法

重合はポリアミドまたはコポリエステルアミド粒子を生じるアニオン重合で溶剤中で実行される。

溶剤

使用する溶剤はモノマーを溶かすが、重合で形成されたポリマー粒子は溶かさない。溶剤の例は下記文献に記載されている。

【特許文献 18】欧州特許第EP 192515号公報

【0032】

溶剤は沸点が120～170℃、好ましくは140～170℃のパラフィン系炭化水素画分が好ましい。溶剤は重合開始時のモノマー温度で過飽和状態であることができる。モノマーで溶剤を過飽和にする方法は種々ある。溶剤をモノマーで飽和させる一つの手段は開始温度より高い温度に上げ、その後に初期温度までの温度を下げる方法である。他の手段は開始温度で溶剤をモノマーで実質的に飽和させ、さらにこの温度で第一アミド、好ましくは12～22の炭素原子を有する第一アミド、例えばオレアミド、N-ステアラアミド、エルカアミド（erucamide）またはイソステアラアミド、N,N'-アルキレンビスアミドを加える方法である。この方法の一つの実施例を以下で示す。

モノマーが過飽和状態でない溶剤中で重合を行うこともできる。この場合には、反応媒体は開始温度での過飽和濃度からはるかに遠い状態でモノマーを溶剤中に溶かす。本発明の重合はモノマーが過飽和状態でない溶剤中で行うのが好ましい。

【0033】

触媒

触媒はラクタムのアニオン重合で一般的に使用されている触媒の中から選択され、ラクタムまたはラクタム混合物との反応後にラクタメート（lactamate）が得られる十分に強い塩基である。複数の触媒の組合せが考えられる。例としてはナトリウムハイドライド、カリウム水素化物、ナトリウム、ナトリウムメトキシドおよび／またはナトリウムエトキシドが挙げられるが、これらに限定されるものではない。導入する触媒量は100モルのモノマーに対して一般に0.5～3モルである。

【0034】

活性化剤

重合を起こさせ、および／または、加速する機能のある活性化剤を加えることができる。この活性化剤はラクタム-N-カルボキシアニリド、（モノ）イソシアネート、ポリウレタン、カルボジイミド、シアナミド、アシルラクタムおよびアシルカルバミメート、トリアジン、尿素、N-置換イミド、三塩化リンおよびエステルの中から選択される。複数の活性化剤の混合物を用いることもできる。活性化剤はその場（in situ）で製造することができ、例えばアルキルイソシアナートとラクタムとの反応でアシルラクタムを形成すること

10

20

30

40

50

ができる。触媒/活性化剤のモル比は0.2～2、好ましくは0.8～1.2である。

【0035】

充填剤または添加剤

反応媒体中には任意タイプの充填剤（顔料、色素や添加剤（抗酸化剤、紫外線安定剤、可塑剤等）を加えることができる。ただし、これらの化合物が完全に乾燥し、反応媒体に不活性なものでなければならない。

【0036】

また、特許文献9（欧州特許第EP 192515号公報）に記載の少なくとも一種のN,N'-アルキレンビスアミドを加えるのも有利である。このN,N'-アルキレンビスアミドの導入比率はモノマー100モルに対して一般に0.001～4モルである。特に好ましいN,N'-アルキレンビスアミドは脂肪酸のN,N'-アルキレンビスアミドで、特に下記のものが好ましい：

（1）式C17H35-C(=O)-NH-CH2CH2-NH-C(=O)-C17H35のN,N'-エチレンビスステアルアミド

（2）式C17H33-C(=O)-NH-CH2CH2-NH-C(=O)-C17H33のN,N'-エチレンビスオレアミド

（3）。N,N'-アルキレンビスパルミタアミド、N,N'-アルキレンビスガドル（gadole）アミド、N,N'-アルキレンビスセトル（cetole）アミドおよびN,N'-アルキレンビスエルク（eruc）アミド。

【0037】

プロセス

アニオン重合は連続的に行うか、好ましくはバッチで行う。バッチで行う場合には溶剤を導し、それと同時またはそれに続いてモノマーを入れ、任意成分のN,N'-アルキレンビスアミド、無機充填剤、触媒および活性化剤を導入する。最初に溶剤とモノマーを導入し、それから例えば共沸蒸留を用いて痕跡量の水も除去し、一旦無水にした媒体中に触媒を加えることが勧められる。無機充填剤はモノマーの導入後に導入できる。凝固を防ぎ、重合制御の低下を防ぐために、活性化剤は一度に入れず、少しずつ増やすか、所定速度で導入するのが有利である。

【0038】

重合は大気圧下またはそれよりわずかに高い圧力（加熱した溶剤の分圧）下で、20℃と溶剤の沸点との間の温度で実行される。開始温度およびラクトムの重合温度は一般に70～150℃、好ましくは80～130℃である。

導入したモノマーに対する無機充填剤の重量比は一般に10～50000ppm、好ましくは100～40000ppm、より好ましくは100～20000ppm、さらに有利には100～15000ppm、より有利には100～10000ppmである。

本発明のポリアミドまたはコポリエステルアミドの粉末粒子は多孔質性であるという追加の効果もある。それによって例えば化粧品および／または医薬調合物またはペイントの吸収性が良くなるという利点がある。

【0039】

本発明のポリアミドまたはコポリエステルアミドの粉末粒子は回転楕円体の形状を有する。この回転楕円体の形状の粉末粒子は基材のコーティング、固体または液体のインキの製造、ペイント組成物、化粧品および／または医薬調合物の製造で有利に使用できる。基材のコーティング、特に金属基材のコーティングの中では特にコイル塗装型のプロセスが推薦される（ステンレスまたはアルミニウム板のインライン塗装）。

さらに、一般に缶コーティングのとばれる金属容器（例えば缶）またはアルミニウム（食品の缶）のコーティング用添加剤として使用できる。

さらに、基材表面に粒状の効果またはきめのある効果を与えるための紫外線架橋を含んだプロセスを用いるプラスチック基材のコーティング用添加剤として使用できる。

【0040】

さらに、金属粉末または金属酸化物粉末の凝集（アグロメレーション）用結合剤として有利に使用できる。後者の場合に得られる部品はプラスチック磁石とよばれ、ミニチュアの電気モーターで使われる。

【0041】

本発明粉末はレーザー光線（レーザー焼結）、IR放射または紫外線放射による溶融によって物体を製造する方法でも使用できる。レーザー焼結法は本出願人の下記文献に記載されている。

【特許文献19】欧州特許第EP 1571173号公報

【0042】

本発明のコポリエステルアミド粉末は80～220℃の融点を有し、これは特に分離紙（リリースペーパー）その他の化粧組成物で使用できる。

以下、本発明の実施例を記載する。

【実施例】

10

【0043】

使用した充填剤

下記特性は供給元の技術データシートまたは解説による：

Sipernat（登録商標）320DS：

平均直径が5 μm（ASTM C 690-1992）、比表面積が175 μm²/g（ISO 5794-1）、油吸収量が235g/100g（DIN 53601）、pH が6.3（水中5%、ISO 787-9）の沈殿シリカ。

Sipernat（登録商標）50S：

7.5 μm（ASTM C 690-1992による）の平均直径と、450 μm²/g（ISO 5794-1）の比表面積と、325g/100g（DIN 53601）の生体吸収能とを有する沈殿シリカ。

Aerosil（登録商標）R972：

20

3.6～4.4のpHを有し、個々の主な粒子が16 nmの直径を有し、より大きい粒子の塊になる傾向を有し、110 μm²/g（ISO 5794-1）の比表面積を有する疎水性ヒュームドシリカ。このシリカはジメチルシリルまたはトリメチルシリル基を用いて疎水性処理をしてある。

Syloid（登録商標）ED5：

表面処理なしの6.0～8.5（DIN EN ISO 787-9）のpHを有する、8.4～10.2 μm（グレイス・デーヴィソン社のマルヴァーン法Q013）の平均直径を有するシリカ。

Syloid（登録商標）ED2：

表面処理なしの6.0～8.5（DIN EN ISO 787-9）のpHを有する、3.9～4.7 μm（グレイス・デーヴィソン社のマルヴァーン法Q013）の平均直径を有するシリカ。

Syloid（登録商標）C807：

30

表面処理なしの2.9～3.7（DIN EN ISO 787-9）のpHを有する、6.7～7.9 μm（グレイス・デーヴィソン社のマルヴァーン法Q013）の平均直径を有するシリカ。

【0044】

実施例1

パドル攪拌器、加熱オイルが循環する外被、底に設けた空にするシステム、反応物を導入するロックチャンバ、減圧共沸蒸留装置を備えている、5リットルの金属製反応装置を乾燥した窒素流で掃気した後、反応装置中に2800mlのホワイト（White、登録商標）D25溶剤（ディストリシミーDistrichimie）社から供給された炭化水素画分）と、899gの乾燥したラウリルラクタム（lactam-12）と、14.4gのN,N'-エチレンビスステアラミド（EBS）と、平均直径が5 μmの0.36gのシリカ（デグッサ（Degussa）社からシプラナ（Siperna、登録商標）320DSの名称で市販）とを順次導入した。

40

反応混合物を550回転/分の速度で攪拌した後、30分以上かけて徐々に外界温度から110℃まで可熱する。2.66×10⁴Paの減圧下で290mlの溶剤を分離し、共沸混合物として痕跡量の水を随伴させる。攪拌下に反応装置を大気圧へ戻し、温度を105℃に戻す。次に、油に分散させた1.44gの60重量%ナトリウムハイドライドを導入し、攪拌速度を30分間かけて500回転/分に下げる。

27.6 gのステアリルイソシアネート（SIC）を3時間かけて連続的に注入し、混合物を1時間かけて110℃にする。反応物を80℃に冷却し、反応装置の底部からスラリーの形で抜き出す。このスラリーは溶剤と、未反応の出発反応物と、形成されたポリアミド-12の粉末とから成る。濾過分離と乾燥後、回転楕円体粒子から成るポリアミド-12の粉末が得

50

られる。

【0045】

実施例 2（比較例）

実施例1の操作条件を繰り返したが、シペルナ（Sipernat、登録商標）320DSシリカの代わりに超微粒子のシリカ（デグッサ（Degussa）社からアエロジル（登録商標、Aerosil）R972の名称で市販、平均直径が16 nm）を用いた。濾過分離・乾燥後に回転楕円体の粒子から成るポリアミド-12粉末が得られた。得られた粉末のISO規格11357-3に従ったDSC分析結果は以下の通り：

融点：M.p. = 177.6°C

融解エンタルピー $\Delta H = 104 \text{ J/g}$

10

【0046】

実施例 3（比較例）

実施例 2 の操作条件を繰り返したが、SIC噴射時の攪拌速度は550回転/分に代えた。濾過分離と乾燥後、回転楕円体粒子から成るポリアミド-12の粉末が得られる。

【0047】

実施例 4

実施例3の操作条件を繰り返したが、アエロジル（登録商標、Aerosil）シリカの代わりに0.36gのスピルナ（登録商標、Sipernat）320DSシリカを反応媒体中に導入した。濾過分離と乾燥後、回転楕円体粒子から成るポリアミド-12の粉末が得られる。

【0048】

20

実施例 5

実施例 1 の操作条件を繰り返したが、0.36gではなく0.72gのスピルナ（登録商標、Sipernat）320DSシリカを反応媒体中に導入した。また、SICの注入を450回転/分の攪拌速度で160分かけて行なった。濾過分離と乾燥後、回転楕円体粒子から成るポリアミド-12の粉末が得られる。

【0049】

実施例 6

実施例 5 の操作条件を繰り返したが、スピルナ（登録商標、Sipernat）320DSシリカをスピルナ（登録商標、Sipernat）50Sシリカに代えた。濾過分離と乾燥後、回転楕円体粒子から成るポリアミド-12の粉末が得られる。

30

【0050】

実施例 7（比較例）

実施例 2 の操作条件を繰り返したが、SIC注入時の攪拌速度を400の回転/分にした。濾過分離と乾燥後、回転楕円体粒子から成るポリアミド-12の粉末が得られる。

【0051】

実施例 8

実施例 7 の操作条件を繰り返したが、反応媒体中にアエロジル（登録商標、Aerosil）R972の代わりに0.36gのスピルナ（登録商標、Sipernat）320DSシリカを導入した。濾過分離と乾燥後、回転楕円体粒子から成るポリアミド-12の粉末が得られる。

【0052】

40

実施例 9（比較例）

実施例 2 の操作条件を繰り返したが、SIC注入時の攪拌速度を350回転/分にした。濾過分離と乾燥後、回転楕円体粒子から成るポリアミド-12の粉末が得られる。実施例 2 と比較して攪拌速度を下げたが、平均直径が60 μm 以上の粉末は得られない。

【0053】

実施例10

実施例 9 の操作条件を繰り返したが、反応媒体中にアエロジル（登録商標、Aerosil）R972の代わりに0.36gのスピルナ（登録商標、Sipernat）50Sシリカを導入した。濾過分離と乾燥後、回転楕円体粒子から成るポリアミド-12の粉末が得られる。

【0054】

50

実施例11

パドル攪拌器、加熱オイルが循環する外被、底に設けた空にするシステム、反応物を導入するロックチャンバ、減圧共沸蒸留装置を備えている、5リットルの金属製反応装置を乾燥した窒素流で掃気した後、反応装置中に2800mlのホワイト（White、登録商標）D25溶剤（ディストリシミー（Districhimie）社から供給された炭化水素画分）と、899gの乾燥したラウリルラクタム（lactam-12）と、7.2gのN,N'-エチレンビスステアラミド（EBS）と、0.36gのデグッサ（Degussa）社からシプラナ（Siperna、登録商標）320DSの名称で市販の平均直径が5 μmのシリカとを順次導入した。

反応混合物を300回転/分の速度で攪拌した後、30分かけて徐々に外界温度から110℃まで可熱する。2.66×10⁴Paの減圧下で290mlの溶剤を分離し、共沸混合物として痕跡量の水を随伴させる。攪拌下に反応装置を大気圧へ戻し、温度を105℃に戻す。次に、油に分散させた1.44gの60重量%ナトリウムハイドライドを導入し、攪拌速度を30分間かけて400回転/分に上げる。60分かけて温度を100.4℃に戻し、この温度で30分間攪拌を続ける。

124gのホワイト（White、登録商標）D25溶剤に混ぜた28.4gのステアリルイソシアネートを57.4g/時の速度で1時間、43.24g/時の速度132分かけて連続的に注入する。SICの注入開始後1時間かけて混合物を120℃にする。120℃の温度を2時間維持する。

混合物を80℃に冷却し、反応装置の底部からスラリーの形で抜き出す。このスラリーは溶剤と、未反応の出発反応物と、形成されたポリアミド-12の粉末とから成る。濾過分離と乾燥後、回転楕円体粒子から成るポリアミド-12の粉末が得られる。得られた粉末のISO規格11357-3に従ったDSC分析結果は以下の通り：

融点：M.p. = 183.7℃

融解エンタルピー ΔH = 105 J/g

【0055】

実施例12（比較例）

実施例11の操作条件を繰り返したが、スピルナ（登録商標、Sipernat）320DSシリカをデグッサ（Degussa）社からアエロジル（登録商標、Aerosil）R972の名称で市販のウルトラファイン（ultrafine）シリカ（平均直径が16 nm）に代えた。濾過分離と乾燥後、回転楕円体粒子から成るポリアミド-12の粉末が得られる。得られた粉末のISO規格11357-3に従ったDSC分析結果は以下の通り：

融点：M.p. = 184.0℃

融解エンタルピー ΔH = 110 J/g

【0056】

実施例13

パドル攪拌器、加熱オイルが循環する外被、底に設けた空にするシステム、反応物を導入するロックチャンバ、減圧共沸蒸留装置を備えている、5リットルの金属製反応装置を乾燥した窒素流で掃気した後、反応装置中に2800mlのホワイト（White、登録商標）D25溶剤（ディストリシミー（Districhimie）社から供給された炭化水素画分）と、899gの乾燥したラウリルラクタム（lactam-12）と、14.4gのN,N'-エチレンビスステアラミド（EBS）と、平均直径が5 μmの1.44gのグレース（Grace）社からシロイド（Syloid、登録商標）E D2の名称で市販の4.3 μmの平均直径を有するシリカとを順次導入した。

反応混合物を500回転/分の速度で攪拌した後、30分かけて徐々に外界温度から110℃まで可熱する。2.66×10⁴Paの減圧下で290mlの溶剤を分離し、共沸混合物として痕跡量の水を随伴させる。攪拌下に反応装置を大気圧へ戻し、温度を105℃に戻す。次に、油に分散させた1.8gの60重量%ナトリウムハイドライドを導入し、攪拌速度を30分間かけて500回転/分に下げる。

27.6gのステアリルイソシアネートを3時間連続的に注入し、混合物を1時間かけて110℃にする。反応混合物を80℃に冷却し、スラリーの形で反応装置の底から抜き出す。このスラリーは溶剤と、未反応の出発反応物と、ポリアミド-12粉末とから成る。濾過分離と乾燥後、回転楕円体粒子から成るポリアミド-12の粉末が得られる。

【0057】

実施例14

実施例13の操作条件を繰り返すが、シロイド (Syloid、登録商標) ED2の代わりに0.72gのグレース (Grace) 社からシロイド (Syloid、登録商標) ED5の名称で市販のシリカに代えた。濾過分離と乾燥後、回転楕円体粒子から成るポリアミド-12の粉末が得られる。

【0058】

実施例15

実施例13の操作条件を繰り返すが、シロイド (Syloid、登録商標) ED2の代わりに0.72gのグレース (Grace) 社からシロイド (Syloid、登録商標) C807の名称で市販の平均直径が4.3 μm のシリカに代えた。濾過分離と乾燥後、回転楕円体粒子から成るポリアミド-12の粉末が得られる。

【0059】

得られた粉末粒子の寸法

実施例1~15で得られた粉末はCoulter LS230粒径分析計を用いて分析した。それによって粉末の粒度分布が得られ、それから下記を求めることができる：

- (1) 平均直径、
- (2) 分散の幅または分散の標準偏差

【0060】

本発明粉末の粒度分布はBeckman-CoulterのCoulter LS230粒径分析計を使用して標準的方法に従って求めた。この粒度分布から対数関数計算方法 (ソフトウェアのバージョン2.11a) を用いて体積平均直径と、標準偏差を求めることができ、それから平均直径周りの分布の狭さまたは分布の幅を測定することができる。本発明方法の1つの効果は平均直径に対して分布の幅が狭い (標準偏差小さい) 粒子をえることができる点にある。標準偏差は下記の[表1] の最終欄に記載されている。この標準偏差は対数関数の統計計算方法 (ソフトウェアのバージョン2.11a) を使用して計算した。標準偏差は1.1~1.3の間、大抵は1.2以下である。

[図1] から分るように、本発明の無機充填剤を使用することによって平均直径が大きく且つ細分割した無機充填剤より粒度分布の幅が狭いポリアミド-12 粒子を得ることができる。これはポリアミド6、6/12およびコポリエステルアミドでも同じである。

【0061】

【表 1】

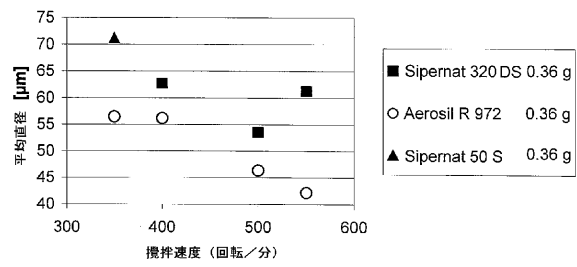
実施例	無機 充填剤	導入した 無機充填 剤の重量 [g]	攪拌速度 [回転/分]	得られた粉 末粒子の平 均直径 [μm]	標準 偏差 [%]
1	Sipernat ®320DS	0.36	500	53.6	1.17
2(比較例)	Aerosil® 972	0.36	500	46.4	1.22
3(比較例)	Aerosil® R972	0.36	550	42.2	1.19
4	Sipernat ®320DS	0.36	550	61.3	1.15
5	Sipernat ®320DS	0.72	450	55.8	1.17
6	Sipernat ®50S	0.72	450	69.4	1.18
7(比較例)	Aerosil® R972	0.36	400	56.2	1.18
8	Sipernat ®320DS	0.36	400	62.7	1.17
9(比較例)	Aerosil® R972	0.36	350	56.5	1.23
10	Sipernat ®50S	0.36	350	71.2	1.22
11	Sipernat ®320DS	0.36	400	47.8	1.29
12(比較 例)	Aerosil® R972	0.36	400	26.4	1.26
13	Syloid® ED2	1.44	500	65.1	1.18
14	Syloid® ED5	0.72	500	70.6	1.15
15	Syloid® C807	1.44	500	64.3	1.19

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】平均直径と移転速度との関係を示す図。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>C 0 9 D</i>	<i>5/03</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>5/03</i>	
<i>A 6 1 K</i>	<i>8/25</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>A 6 1 K</i>	<i>8/25</i>	
<i>A 6 1 K</i>	<i>8/88</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>A 6 1 K</i>	<i>8/88</i>	
<i>H 0 1 F</i>	<i>41/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 F</i>	<i>41/02</i>	G

(72)発明者 センフ, オルゲル
フランス国 2 7 4 7 0 セルキニ パルク モビュイソン 1 1

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開2 0 0 2－0 6 9 1 7 6 (J P, A)
特開昭6 1－1 8 1 8 2 6 (J P, A)
特開2 0 0 4－1 5 6 0 3 9 (J P, A)
特開平0 1－1 1 1 3 0 5 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
C 0 8 L
C 0 8 G 6 9