

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02802094.4

[51] Int. Cl.

C07C 65/03 (2006.01)

C07C 69/84 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1246285C

[22] 申请日 2002.4.18 [21] 申请号 02802094.4

[30] 优先权

[32] 2001.4.20 [33] JP [31] 122933/01

[86] 国际申请 PCT/JP2002/003851 2002.4.18

[87] 国际公布 WO2002/085835 日 2002.10.31

[85] 进入国家阶段日期 2003.2.14

[71] 专利权人 株式会社上野制药应用研究所

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 上野隆三 北山雅也 泉地信孝

橘高正治

审查员 王莉敏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德

权利要求书 1 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

对羟基苯甲酸或对羟基苯甲酸酯粒状物及其
制备方法

[57] 摘要

本发明提供了扬尘性和结块性能明显得到抑制的对羟基苯甲酸或其酯的粒状物及其制备方法。本发明的对羟基苯甲酸或其酯的粒状物具有等于或大于 150 μ m 的平均粒径和 10g—3000g 的硬度。本发明的制备方法包括以下步骤：将对羟基苯甲酸或其酯的干燥粉末压缩得到经压缩的物质，将所得经压缩的物质粉碎并分级。

1、一种对羟基苯甲酸或其酯的粒状物，其特征在于所述粒状物具有等于或大于 $150\ \mu\text{m}$ 的平均粒径和 $10\text{g}-3000\ \text{g}$ 的硬度，以及通过 $74\ \mu\text{m}$ 孔径的筛的颗粒占有所有粒状物的比例等于或小于 15%重量。

2、权利要求 1 的粒状物，其特征在于所述粒状物的粉化率等于或小于 3%。

3、权利要求 1 的粒状物，其特征在于所述粒状物的静止角为 $30-50$ 度。

4、权利要求 1 的粒状物，其特征在于所述粒状物的松散堆积密度为 $0.5-0.85\text{g/cc}$ ，压实堆积密度为 $0.55-0.9\text{g/cc}$ ，按下式计算的压缩比等于或小于 10%：

$$(\text{压实堆积密度}-\text{松散堆积密度})/\text{压实堆积密度} \times 100$$

5、权利要求 1-4 任一项的粒状物，其制备方法包括以下步骤：压缩粉末状对羟基苯甲酸或其酯，其间不添加任何粘合剂组分，粉碎经压缩的物质，以及进行分级，其中所述粉末状对羟基苯甲酸或其酯的水分含量等于或小于 20%。

6、一种制备对羟基苯甲酸或其酯的粒状物的方法，所述方法包括以下步骤：不添加任何粘合剂组分，在 $0.2-2.0$ 吨/厘米的压力下，将水分含量等于或低于 20%的粉末状对羟基苯甲酸或其酯压缩得到经压缩的物质；将所述经压缩的物质粉碎得到多种粒状物；然后分级，得到一种粒状物，其特征在于该粒状物具有等于或大于 $150\ \mu\text{m}$ 的平均粒径和 $10\text{g}-3000\ \text{g}$ 的硬度，以及通过 $74\ \mu\text{m}$ 孔径的筛的颗粒占有所有粒状物的比例等于或小于 15%重量。

对羟基苯甲酸或对羟基苯甲酸酯粒状物及其制备方法

5 技术领域

本发明提供了扬尘性和结块性能明显得到抑制的对羟基苯甲酸或对羟基苯甲酸酯粒状物及其制备方法。

背景技术

10 对羟基苯甲酸广泛用作各种聚合物材料的单体组分。最近作为具有高强度、高弹性模数的液晶聚合物的单体组分而倍受本领域的注目。另外，对羟基苯甲酸的烷基酯类多数被用作化妆品或工业用途的防霉剂。对羟基苯甲酸通常采用包括以下步骤的制备方法制得：
15 使苯酚与氢氧化钾反应，生成苯酚钾；然后在加压下使所得的苯酚钾与二氧化碳反应，生成对羟基苯甲酸钾盐；再用酸沉淀，即往所述盐中加入无机酸而分离出所需的产物。

长期以来，苯酚钾与二氧化碳反应采用 Kolbe-Schmitt(科尔柏-施密特)反应(一种气固相反应)来实施。但是这种反应具有如气固相反应的反应时间长、由于受热不均发生副反应而造成原料大量损耗、
20 反应难于控制使得收率不稳定等问题。为了克服这些缺点，已提出了多种解决方案。

本发明人之一提出了一种可在短时间内，以连续方式高产率地制备所述化合物的方法。所述方法包括在适当的溶剂及等于或高于180℃下，使苯酚钾与二氧化碳以悬浮液形式进行反应，条件是在羧基化步骤开始前，往所述反应液中加入与对羟基苯甲酸二钾反应所需量的苯酚，使之生成苯酚钾(特公昭 9529/1970)。
25

这样制得的对羟基苯甲酸经过如酸析、过滤、离心而从母液中分离出来，再经洗涤即可用作如液晶聚合物等聚合物的单体组分。

对羟基苯甲酸酯可通过一般的羧酸酯化的制备方法制得，如通过在硫酸等酸催化剂存在下，使对羟基苯甲酸与醇类进行脱水反应制得。

5 对羟基苯甲酸或其酯的结晶产物，通常含有非常细小的颗粒，由此产生强的扬尘性导致操作上的困难。例如，当将对羟基苯甲酸或其酯作为聚合物的单体组分和防霉剂使用时，所述化合物的细颗粒在空中飞扬，称为粉末灰尘。对羟基苯甲酸或其酯的粉尘在空中飞扬，不容易沉降，因而这些广泛分散的粉尘妨碍了操作。

10 为了解决加料时的可操作性和安全问题，操作者必须携带防尘眼镜和防尘面具，在反应器的除加料口外的其他地方安装真空装置，并安装过滤装置以捕集所述细颗粒。但即使这样也不能完全避免粉尘的危害。

15 对羟基苯甲酸或其酯在储存中容易结块，产生的块状物不利于进一步加工。结块原因是对水有溶解性的对羟基苯甲酸或其酯的比表面积随着其细颗粒粒径的减小而增大，当这些细颗粒吸收空气中的水分后，彼此间容易发生桥连，从而发生结块，并且由于毛细管现象而使结块更为严重。

再者，因为对羟基苯甲酸或其酯的细颗粒容易带电，因此由于静电作用使得这些细颗粒容易粘附在容器或塑料袋的表面上。

20 为了抑制具有上述性能的物质扬尘性，提出了通过湿挤塑造粒法来制备所述粒状物，所述方法包括以下步骤：往对羟基苯甲酸或其酯的颗粒中加入水，用挤塑造粒机将所得的混合料捏合并造粒，随后干燥。虽然这样制得的粒状物在一定程度上抑制了扬尘性和静电性，但由于添加了水分，使得更容易形成颗粒聚集体，结块问题仍得不到解决。此外，如此得到的粒状物由彼此间吸引力弱的小颗粒构成，在传送时这些粒状物易散开，得到原来那样小的颗粒粉尘。

25 另一方面，制药领域中提出可通过包括向基础组分中加入如糊精、淀粉、羧甲基纤维素，以及水或醇等粘合剂组分，将所得混合

料捏合并造粒的方法得到性能良好的粒状物。但在制备对羟基苯甲酸时添加这些粘合剂，将得不到高纯度的产物。用该产物制得的聚合物产物或模塑制品可能会掺入色调或性能受到破坏。

5 发明的公开

因此，本发明的目的是解决上述问题并提供扬尘性和结块性能得到明显抑制的对羟基苯甲酸或其酯的粒状物。

本发明提供了平均粒径等于或大于 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、硬度为 10g - 3000g 的对羟基苯甲酸或其酯的粒状物。

10 本发明的粒状物的扬尘性得到良好的抑制，因此所述产物容易处理，对环境和人类几乎没有影响。另外，所述产物的结块性也得到抑制，这同样改善了产物的可加工性。另外，所述对羟基苯甲酸或其酯的粒状物具有足以抵抗相当强的冲击，这样其不容易粉化成原来的细颗粒，从而很好地抑制了输送等过程中产物发生粉化。

15 本发明的粒状物可通过包括以下步骤的方法制备：将粉末状的对羟基苯甲酸或其酯干燥压缩得到经压缩的物质，再将所得物质粉碎和分级。因此，制备所述粒状物的方法也在本发明的范围内。

定义

20 平均粒径

按以下方法测定的粒径称为平均粒径：

称量样品，随后将样品依次通过 $2800\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1700\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1180\text{ }\mu\text{m}$ 、 $840\text{ }\mu\text{m}$ 、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 和 $250\text{ }\mu\text{m}$ 孔径的筛过筛。首先，用 $2800\text{ }\mu\text{m}$ 孔径的筛，以 230rpm 的速度，将经称量的样品筛选 10 分钟。称量筛余物的量，计算出相对起始物料的量的重量比率(%重量)。接着采用具有 $1700\text{ }\mu\text{m}$ 孔径的筛，按上述相同的方式将所述通过 $2800\text{ }\mu\text{m}$ 的筛的样品过筛。按照顺序重复所述操作，最后，称量通过 $250\text{ }\mu\text{m}$ 筛的产物的量。按下式计算得到平均粒径：

平均粒径(μm)= $(2800 \times \text{在 } 2800 \mu\text{m} \text{ 筛上的筛余物}(\% \text{重量})/100) + (1700 \times \text{在 } 1700 \mu\text{m} \text{ 筛上的筛余物}(\% \text{重量})/100) + (1180 \times \text{在 } 1180 \mu\text{m} \text{ 筛上的筛余物}(\% \text{重量})/100) + (840 \times \text{在 } 840 \mu\text{m} \text{ 筛上的筛余物}(\% \text{重量})/100) + (500 \times \text{在 } 500 \mu\text{m} \text{ 筛上的筛余物}(\% \text{重量})/100) + (250 \times \text{在 } 250 \mu\text{m} \text{ 筛上的筛余物}(\% \text{重量})/100) + (120 \times \text{通过 } 250 \mu\text{m} \text{ 筛的量}(\% \text{重量})/100)$

硬度

用简易的颗粒硬度计测定。采用具有 $\phi 1\text{mm}$ 尖端的圆锥形压棒对试样的中心施加压力，试样破碎时的压力即为样品的硬度。

采用磨损度测试仪(defacement tester)测量粉化率(degradation ratio)

粉化率是粒状物的粉化程度的度量。用 60 目筛(孔径 0.25mm 的筛)、以 230rpm 的速度将 10g 样品过筛 1 分钟。将筛余物装入内部直径 27cm、厚 4cm 的磨损度试验器中，使其经受 25rpm 的冲击应力 3 分钟。经过如此处理的样品再次用 60 目筛过筛 1 分钟。将施加冲击应力前的筛余物的量定义为 W_1 、施加冲击应力后的筛余物的量定义为 W_2 ，按下式计算粉化率：

$$\text{粉化率}(\%) = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100$$

静止角、松散堆积密度(aerated bulk density)、压实堆积密度(packed bulk density)是用ホソカワミクロン社制造的粉末测定器(PT-N 型)，按照说明书中记载的方法测定。

静止角

摇动标准筛(10 目)上的样品，使样品通过料斗落下，用倾注法(pouring method)测定静止角。

松散堆积密度

摇动筛上的样品，使之通过溜槽(shout)落到标准容器中，随后

称量标准容器的重量以测定松散堆积密度。

压实堆积密度

- 5 把样品装入标准容器中，在一定时间内，在一定高度轻叩所述容器，随后测定经轻叩压实后样品的堆积密度。

压缩比

压缩比按下式计算得到：

$$(\text{压实堆积密度}-\text{松散堆积密度})/\text{压实堆积密度} \times 100$$

- 10 本发明的对羟基苯甲酸或其酯的粒状物的平均粒径等于或大于 $150\ \mu\text{m}$ ，优选为 $250\text{-}3000\ \mu\text{m}$ ，更优选为 $350\text{-}1600\ \mu\text{m}$ 。当平均粒径小于 $150\ \mu\text{m}$ 时，不能充分抑制扬尘性和结块性。当平均粒径超过 $3000\ \mu\text{m}$ 时，虽然很好地抑制了扬尘性和结块性，但溶解速度慢，仍会产生操作上的问题。

- 15 本发明的对羟基苯甲酸或其酯的粒状物可含有少于 15% 重量、优选少于 6% 重量的通过 $74\ \mu\text{m}$ 筛的颗粒。如果所述组合物含有超过 15% 重量的通过 $74\ \mu\text{m}$ 筛的颗粒时，由于这些小粒径颗粒的存在使得产品将具有严重的扬尘性。

- 20 本发明的对羟基苯甲酸或其酯的粒状物的硬度为 $10\text{g}\text{-}3000\text{g}$ ，优选 $10\text{g}\text{-}1000\text{g}$ 。当硬度小于 10g 时，所述粒状物在输送等过程中容易粉化，产生细颗粒。当硬度超过 3000g 时，构成粒状物的颗粒间的结合力过强，难于溶解在介质中，给操作带来麻烦。

- 25 优选所述对羟基苯甲酸或其酯的粒状物具有足够的强度以抵抗冲击或振动应力，这样在一定的冲击下不容易粉化成细颗粒。用磨损度试验器测定所述产物的粉化率，所述粉化率等于或小于 3% 时，则表明产物在输送和操作过程时容易处理。

另外，所述对羟基苯甲酸或其酯的粒状物的静止角可为 30 至 50 度，优选是 35 至 45 度。这种范围的静止角表明产物的粒径较大，

具有改善的流动性，因此也具有改善的处理性能。

所述对羟基苯甲酸或其酯的粒状物的松散堆积密度可为 0.5-0.85g/cc、优选 0.55-0.8g/cc；压实堆积密度可为 0.55-0.9g/cc，优选 0.6-0.85g/cc。

5 另外，本发明的粒状物的压缩比(用(压实堆积密度-松散堆积密度)/压实堆积密度 $\times$ 100 表示)等于或小于 10%，优选等于或小于 7%。

以往提供的粉末状对羟基苯甲酸或其酯的压缩比高达 30-60%，即松散堆积密度与压实堆积密度的差别很大。

10 因此，如果将传统的对羟基苯甲酸或其酯的粉末状产物装入一定的标准容器中，粒子间空隙将相当大。

相对而言，本发明的粒状物的压缩比低至 10%以下，这表明填充性得到改善，即使不振动或敲击容器，粒子间空隙也很少，产物能够均匀地填充。

15 本发明的对羟基苯甲酸或其酯的粒状物可优选带等于或少于 0.02 μ c/g 的电荷。由于带较少量的静电，因而产物因静电作用对容器或塑料袋表面的粘附问题将得到抑制，显著改善了产物的加工性能。

20 本发明的对羟基苯甲酸或其酯的粒状物可通过将粉末状对羟基苯甲酸或其酯进行干燥压缩，粉碎经过压缩的物质、并将经过粉碎的物质分级而得。作为原料的对羟基苯甲酸或其酯可以用任一种传统制备方法制得。例如采用日本专利特许公报 9529/1970 号公开的 Kolbe-Schmidt 反应制备对羟基苯甲酸碱金属盐，随后在 80~100℃ 下将所得的对羟基苯甲酸碱金属盐酸析分离得到对羟基苯甲酸，必要时进行纯化。在该方法中，在酸析步骤中使用的酸不受特别限定，可用无机酸或有机酸。无机酸的例子包括二元酸(质子酸)，如氢氯酸
25 和氢氟酸；含氧酸，如硝酸、硫酸、磷酸和高氯酸；有机酸的例子包括甲酸、醋酸或苯酚。酸析步骤中采用上述酸将反应物的 pH 值调整至 1-4。

对羟基苯甲酸酯可通过常规制备羧酸酯的方法制得。例如，所

述酯可通过对羟基苯甲酸与醇在硫酸等酸催化剂存在下进行脱水反应制得。

5 本发明的对羟基苯甲酸酯的酯(优选经过造粒)的例子包括具有 1-4 个碳原子的烷基酯, 如甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯、丁酯和异丁酯, 以及苄基酯。

按照本发明将由此得到的粉末状对羟基苯甲酸或其酯干燥压缩, 随后将经过压缩的物质粉碎并分级得到本发明的粒状物。

10 术语“造粒”主要是指由粉末状、熔体或水溶液形式的原料制备由各具有几乎相等粒径和外形的颗粒组成的粒状物的方法。已知有多种造粒方法, 例如挤塑造粒、喷雾干燥造粒、研磨造粒、混合和流化床造粒。在本发明的方法中, 将粉末状的对羟基苯甲酸或其酯用压缩机进行干燥压缩得到经过压缩的物质, 随后将所述经过压缩的物质粉碎、分级得到本发明的粒状物。这种类型的方法通常称为干燥研磨造粒法。

15 可在 0.2-2.0 ton/cm(吨/厘米)的压缩压力下, 采用机械压缩来实施所述干燥压缩步骤。当所述压缩压力低于 0.2ton/cm 时, 构成最终的粒状物的细颗粒间的结合力变弱, 所述粒状物容易粉化。当压力超过 2.0ton/cm 时, 所述结合力变得太强, 可用作化妆品或工业用途的防霉剂的粒状物在醇类中的溶解性不好。所述干燥压缩中所用的
20 辊可优选为瓦楞辊或光面辊(Smooth slit roll)。

随后采用研磨法将通过机械压缩得到的经压缩物质粉碎, 接着分级得到具有给定颗粒特征的对羟基苯甲酸或其酯的粒状物。用于该步骤的研磨机可为辊式研磨机、媒介式研磨机(medium mill)、气流式研磨机、剪切-磨碎式研磨机等, 但优选使用锤式高速回转冲击式
25 研磨机。

随后将经过粉碎的粒状物分级。一般采用熟知的方法来分级, 例如用筛孔适当的筛过筛来分级。经分级步骤除去的粒径过小的颗粒可再返回压缩步骤, 粒径过大颗粒可再返回粉碎步骤。因此, 采

用本发明的方法可制得具有优异产率的对羟基苯甲酸及其酯。

5 由于本发明方法的造粒步骤中采用了高压，因此构成粒状物的初级颗粒紧密聚集在一起，这样颗粒通过范德华力和静电力彼此吸附。这种情况与那些通过常规的湿挤塑造粒法得到的粒状物不同，在后者中构成粒状物的初级颗粒由于粘合剂组分的表面张力而结合在一起。因此，本发明制得的对羟基苯甲酸或其酯的粒状物具有足够的强度以抵抗冲击应力，并可容易快速地溶解在介质中，因此操作性能优越。

10 在本发明中用作原料的具有小平均粒径的对羟基苯甲酸或其酯可以用传统方法制得的那些，并且在没有调整水分含量的情况下使用。因此，在常规的湿挤塑造粒法中所必须的往原料粉末材料中添加水的步骤已不再需要，因此本发明的方法适用于大规模生产。

15 本说明书中的术语“干燥压缩”是指在不向原料中添加水等粘合剂组分下进行压缩的步骤，但这并不意味着原料完全不含水分。优选作为原料的粉末状对羟基苯甲酸或其酯的水分含量少于 20%、更优选少于 12%、特别是少于 6%。通过对仅含少量水分的粉末状对羟基苯甲酸或其酯进行干燥压缩，可得到如上述的具有高冲击强度和良好溶解性的粒状物。

20 本发明的对羟基苯甲酸或其酯的粒状物可用作制备聚合物材料的单体或用作化妆品及工业用防霉剂。

以下通过实施例对本发明作出进一步的举例说明。

实施例 1

25 将通过 Kolbe-Schmitt 反应制得的具有小粒径的粉末状对羟基苯甲酸(粒径约 40-70 μm 、水分含量 0.1%)用 BRIKETTA BCS-IV 型压缩造粒机(SINTOKOGIO, LTD)，在表 1 所示条件下机械压缩得到经压缩的物质。在设定辊径与辊间距离下，压缩压力通过辊速和向辊上供给粉末状对羟基苯甲酸的速度(由螺杆的速率控制)来控制。

由此得到的经压缩的物质随后通过锤式高速回转冲击式研磨机(SINTOKOGIO, LTD)粉碎,接着用一系列筛分级,得到具有如表2所示的颗粒特征的对羟基苯甲酸粒状物(样品 1-1-1-7)。

5 实施例 2

按照实施例 1 相同的方法,在表 1 所示条件下将通过常规方法制得的粉末状对羟基苯甲酸丁酯(粒径约 40-70 μm 、水分含量 0.05%)进行机械压缩得到经压缩的材料。如实施例 1 相同的方式将所述经压缩的材料粉碎、分级,得到具有如表 3 所示颗粒特征的对羟基苯甲酸丁酯粒状物(样品 2-1-2-7)。

实施例 3

按照实施例 1 相同的方法,在表 1 所示条件下将通过常规方法制得的粉末状对羟基苯甲酸丙酯(粒径约 40-70 μm 、水分含量 0.05%)进行机械压缩得到经压缩的材料。如实施例 1 相同的方式将所述经压缩的材料粉碎、分级,得到具有如表 4 所示颗粒特征的对羟基苯甲酸丙酯粒状物(样品 3-1-3-7)。

实施例 4

按照实施例 1 相同的方法,在表 1 所示条件下将通过常规方法制得的粉末状对羟基苯甲酸乙酯(粒径约 40-70 μm 、水分含量 0.05%)进行机械压缩得到经压缩的材料。如实施例 1 相同的方式将所述经压缩的材料粉碎、分级,得到具有如表 5 所示颗粒特征的对羟基苯甲酸乙酯粒状物(样品 4-1-4-7)。

实施例 5

按照实施例 1 相同的方法,在表 1 所示条件下将通过常规方法制得的粉末状对羟基苯甲酸甲酯(粒径约 40-70 μm 、水分含量 0.05%)进行机械压缩得到经压缩的材料。如实施例 1 相同的方式将所述经

压缩的材料粉碎、分级，得到具有如表 6 所示颗粒特征的对羟基苯甲酸甲酯粒状物(样品 5-1 - 5-7)。

实施例 1-5 的压缩条件如下：

5

表 1

	辊的类型	辊的转速 (rpm)	螺杆的转速 (rpm)	压力 (ton/cm)
实施例 1	光面辊	14	70	0.79
实施例 2	光面辊	14	70	0.30
实施例 3	光面辊	12	70	1.05
实施例 4	光面辊	12	70	0.35
实施例 5	光面辊	20	30	1.09

实施例 1-5 的粒状物的颗粒特征如表 2-6 所示，硬度、粉化率和扬尘性如表 7 所示。

表 2：颗粒特征

样品 编号	平均 粒径 (μm)	粒径分布							
		大于 2800	1700 ~ 2800	1180 ~ 1700	840 ~ 1180	500 ~ 840	250 ~ 500	小于 250	小于 74
1-1	2708	93.2	5.1	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2	0.0
1-2	1561	0.0	77.0	20.4	0.6	0.7	0.9	0.5	0.3
1-3	1137	0.0	0.3	92.1	4.8	0.3	0.4	2.2	1.2
1-4	811	0.0	0.3	1.5	90.3	5.1	0.8	2.0	1.0
1-5	487	0.0	0.3	0.4	1.0	90.5	5.6	2.2	1.4
1-6	240	0.0	0.3	0.4	0.3	0.2	82.4	16.4	8.8
1-7	129	0.0	0.0	0.1	0.2	0.4	0.5	98.9	46.7

10

表 3：颗粒特征

样品 编号	平均 粒径 (μm)	粒径分布							
		大于 2800	1700 ~ 2800	1180 ~ 1700	840 ~ 1180	500 ~ 840	250 ~ 500	小于 250	小于 74
2-1	2692	92.7	4.3	1.2	0.6	0.5	0.3	0.4	0.2
2-2	1623	0.0	88.9	7.5	1.5	0.3	0.3	1.3	1.3
2-3	1223	0.0	12.4	83.1	3.0	1.0	0.5	0.0	0.0
2-4	821	0.0	0.0	1.4	92.3	5.5	0.9	0.0	0.0
2-5	497	0.0	0.0	0.1	2.1	93.8	3.5	0.5	0.5
2-6	256	0.0	0.0	0.0	1.1	1.0	95.4	2.5	2.5
2-7	123	0.0	0.0	0.0	0.1	0.5	0.4	99.0	45.7

表 4：颗粒特征

样品 编号	平均 粒径 (μm)	粒径分布 (%)							
		大于 2800	1700 ~ 2800	1180 ~ 1700	840 ~ 1180	500 ~ 840	250 ~ 500	小于 250	小于 74
3-1	2723	94.2	4.7	0.2	0.2	0.1	0.2	0.4	0.3
3-2	1613	0.0	87.1	9.3	2.0	0.8	0.7	0.1	0.0
3-3	1125	0.0	0.9	87.6	7.4	2.0	1.2	0.9	0.2
3-4	799	0.0	0.0	1.2	88.0	7.8	1.9	1.1	0.6
3-5	482	0.0	0.0	0.6	1.7	88.0	7.9	1.9	0.7
3-6	253	0.0	0.1	0.2	0.9	0.6	89.5	8.7	3.3
3-7	125	0.0	0.0	0.1	0.3	0.3	0.6	98.8	41.8

表 5：颗粒特征

样品 编号	平均 粒径 (μm)	粒径分布 (%)							
		大于 2800	1700 ~ 2800	1180 ~ 1700	840 ~ 1180	500 ~ 840	250 ~ 500	小于 250	小于 74
4-1	2730	94.7	4.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
4-2	1556	0.0	81.5	11.6	2.7	1.2	1.8	1.2	0.4
4-3	1107	0.0	0.8	83.1	11.3	2.6	1.4	0.8	0.3
4-4	782	0.0	0.2	0.5	84.4	11.5	2.2	1.3	0.4
4-5	482	0.0	0.0	0.0	1.5	90.2	6.8	1.5	0.6
4-6	253	0.0	0.3	0.2	0.9	0.6	90.7	7.3	3.8
4-7	127	0.0	0.1	0.1	0.4	0.3	0.5	98.6	42.3

表 6: 颗粒特征

样品 编号	平均 粒径 (μm)	粒径分布 (%)							
		大于 2800	1700 ~ 2800	1180 ~ 1700	840 ~ 1180	500 ~ 840	250 ~ 500	小于 250	小于 74
5-1	2736	95.2	3.7	0.4	0.1	0.2	0.3	0.1	0.0
5-2	1655	1.0	91.8	4.5	0.8	0.4	0.4	0.8	0.3
5-3	1130	0.0	0.7	88.6	7.6	1.3	1.1	0.8	0.4
5-4	783	0.0	0.3	0.7	84.7	9.7	3.0	1.7	1.0
5-5	471	0.0	0.0	0.0	2.7	83.7	10.4	3.2	1.5
5-6	268	0.0	0.3	0.3	3.1	1.4	85.4	9.4	3.6
5-7	126	0.0	0.0	0.2	0.3	0.2	0.8	98.7	48.7

表 7:

样品 编号	硬度 (g)	粉化率(%)	扬尘性	
			距离	高
1-1	187	0.95	30	25
1-2	104	1.03	30	25
1-3	98	0.85	35	20
1-4	45	0.87	40	25
1-5	15	0.96	35	25
1-6	-	-	40	30
1-7	-	-	70	超过
2-1	164	1.13	35	25
2-2	125	1.25	30	20
2-3	100	0.98	30	25
2-4	50	1.03	35	30
2-5	20	1.28	40	30
2-6	-	-	35	45
2-7	-	-	70	超过
3-1	274	0.85	30	25
3-2	143	0.78	35	25
3-3	46	0.99	30	20
3-4	43	1.04	30	30
3-5	15	1.00	40	30
3-6	-	-	45	35
3-7	-	-	超过	超过
4-1	102	0.89	30	30
4-2	144	0.94	30	25
4-3	66	0.86	35	35
4-4	38	1.02	35	30
4-5	11	0.84	45	30
4-6	-	-	45	35
4-7	-	-	超过	超过
5-1	274	1.12	25	25
5-2	143	0.87	25	30
5-3	46	0.98	30	25
5-4	43	1.01	35	30
5-5	15	1.06	45	35
5-6	-	-	45	35
5-7	-	-	70	超过

表 2-6 中所示的平均粒径通过使用如上述的振动筛(飯田製作所製, ES—65 型)对样品过筛测定, 并称量各号筛的筛余物的量和通过所述筛的样品的量。依照上面定义部分中描述的公式计算平均粒径。通过 250 μm 筛的颗粒再次用 74 μm 的筛过筛, 称量通过所述 74 μm 筛的量, 同样计算出筛余物和通过所述筛的样品量的比例。

另外, 表 7 所示的硬度、粉化率、扬尘性分布如下进行测定。

硬度

用简易的硬度计(筒井理化学机械(株))如下测定硬度。首先, 确定所述硬度计的指针在 0 的位置。用镊子把试样(即对羟基苯甲酸的粒状物)放在试样台上, 加压棒对准试样粒状物的中心。然后操作硬度计的手柄对试样加压, 读取试样破碎时指针的数值。每个试样测定 10 次以上, 算出其平均值。

粒状物的粒径小于 0.3mm 时, 由于试样的位置难以固定, 因此无法进行测量。

粉化率

用磨损度试验器(萱垣医理科工业(株))如下测定粉化率。称取试样 10g, 用 60 目筛(筛孔 0.25mm), 采用粒径测定所用相同的振动器(飯田製作所製, ES—65 型)振动过筛 1 分钟。将筛余物装入内部直径 27 cm、厚度 4 cm 的磨损度试验器中, 经受 25rpm 的冲击应力 3 分钟。随后用 60 目筛将所得样品在次过筛 1 分钟。把经受冲击应力前的筛余物的量定义为 W_1 、经受冲击应力后的筛余物的量定义为 W_2 , 按下式计算粉化率(%):

$$\text{粉化率(\%)} = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100$$

粒径小于 0.3mm 的粒状物, 因为其本来就处于粉化状态, 因而没有进行这项评价。

扬尘性

用扬尘测试仪来进行这项评价。使 50 g 粒状物样品沿 60 度的斜面滑下 50 cm。当所述组合物到达所述斜面的底部时，测定滑落时粉尘飞扬的高度与距离。当飞扬距离超过 70 cm、高度超过 50 cm 时，
5 则评定为“超过”。

如实施例 1-5 的公开，通过干燥压缩得到的样品的平均粒径在 150 μm 以上，硬度在 70g 以上（样品 1-1-1-5、样品 2-1-2-5、样品 3-1-3-5、样品 4-1-4-5、样品 5-1-5-5）。这些样品的粉化率小于 3%，显示出足够的强度以抵抗冲击应力。另外，所述样品的粉尘飞扬距
10 离小于 50 cm，显示出良好的操作性。

相反，平均粒径小于 150 μm 的样品(样品 1-7、2-7、3-7、4-7 和 5-7)的粉尘飞扬距离大于 50 cm，在操作上存在一定的问题。

实施例 6

15 将实施例 1-5 制备的样品按以下比例混合，这样得到的组合物(样品 1-8-5-8)可模仿实际生产的产物。

样品 1-8: 样品 1-2(4.01%)、样品 1-3(43.05%)、样品 1-4(28.06%)、样品 1-5(24.88%)

20 样品 2-8: 样品 2-2(31.76%)、样品 2-3(32.94%)、样品 2-4(21.05%)、样品 2-5(14.25%)

样品 3-8: 样品 3-2(17.55%)、样品 3-3(30.98%)、样品 3-4(25.08%)、样品 3-5(26.39%)

样品 4-8: 样品 4-2(7.19%)、样品 4-3(22.62%)、样品 4-4(30.87%)、样品 4-5(39.32%)

25 样品 5-8: 样品 5-2(49.15%)、样品 5-3(25.55%)、样品 5-4(14.00%)、样品 5-5(11.30%)

此外，将粒径在 40-70 μm 范围内的原料分别作为样品 1-9-5-9 进行评价。

样品 1-9: 未处理的粉末状对羟基苯甲酸

样品 2-9: 未处理的粉末状对羟基苯甲酸丁酯

样品 3-9: 未处理的粉末状对羟基苯甲酸丙酯

样品 4-9: 未处理的粉末状对羟基苯甲酸乙酯

5

样品 5-9: 未处理的粉末状对羟基苯甲酸甲酯

这些样品的颗粒特征列于表 8, 结块性列于表 9。

表 8: 颗粒特征

样品 编号	静止角 (度)	刮角 (度)	堆积密度 (g/cc)		压缩比 (%)	距离 (cm)	高 (cm)
			松散	压实			
1-8	40.3	46.5	0.772	0.797	3.1	50	20
2-8	41.1	41.8	0.593	0.630	5.9	40	30
3-8	43.2	43.7	0.613	0.643	4.7	40	30
4-8	42.8	45.7	0.628	0.645	3.6	40	20
5-8	42.6	44.1	0.629	0.661	4.8	50	30
1-9	51.5	66.5	0.582	0.829	29.8	超过	超过
2-9	55.8	70.4	0.327	0.678	51.8	超过	超过
3-9	58.3	63.9	0.365	0.857	57.4	超过	超过
4-9	57.6	54.6	0.372	0.645	42.3	超过	超过
5-9	61.9	58.6	0.278	0.626	55.6	超过	超过

表 9: 结块性

样品编号	分散时荷重 (g)
1-8	0
2-8	50
1-9	400
2-9	1000

10 测量包括静止角、刮角和相对密度的各种颗粒特性。使用粉末测试仪(パウダテスタ PT-N 型 ホソカワミクロン(株)), 按照说明书进行测定。以所述组合物堆积在刮板上的角度作为刮角进行测定。

结块性

把 30g 样品装入内径 40 mm、高 60mm 的玻璃筒中。在试样上

按顺序承载圆形的纸板、玻璃板、有机硅栓塞和 500g 的砝码重物，室温下静置 3 天。然后从筒中取出样品，并在所述样品饼上加载砝码，直至所述样品饼分散。分散时的负荷测定为分散负荷。分散负荷愈小，结块性愈小。

- 5 实施例 6 的样品 1-8、2-8、3-8、4-8 和 5-8 通过将实施例 1-5 得到的样品合并制得，这样所得组合物可模仿实际的产物。与未处理的对羟基苯甲酸或其酯的细颗粒(样品 1-9、2-9、3-9、4-9 和 5-9)比较，这些样品的静止角和刮角都小，表明其流动性得到改善。这些样品的压缩比也在 7%以下，表明具有良好的填充性。另外，这些样品的小飞扬距离表明其具有优异的加工性能。另外，样品 1-8 和 2-8 在存储时结块性明显得到阻止(分散负荷为 0 意味着样品不结块)也说明粒状物的加工性优秀。
- 10

工业利用性

- 15 对羟基苯甲酸可作为制备各种聚合物材料的单体组分，最近作为具有高强度、高弹性模数的液晶聚合物的单体组分而倍受本领域的注目。另外，对羟基苯甲酸的烷基酯类多数被用作化妆品或工业用途的防霉剂。本发明的对羟基苯甲酸或其酯的粒状物的扬尘性明显得到抑制，因此易于处理并对环境对人几乎没有影响。另外，由于所述产物在存储中几乎不结块，因此改善了可加工性。而且，所述对羟基苯甲酸或其酯的粒状物具有足够的强度以抵抗相当强的冲击，这样在一定的冲击应力下，所述产物也不会粉化成原来的细颗粒。因此本发明的产物在输送中易于处理。
- 20