(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117561305 A
(43)申请公布日 2024.02.13

(21)申请号 202280045133.3
(22)申请日 2022.06.29
(30)优先权数据
2021-112084 2021.07.06 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.12.25
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/025883 2022.06.29
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/282135 JA 2023.01.12
(71)申请人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 道场清智 须长大辅
(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
专利代理师 龙淳 崔仁娜
(51)Int.Cl.
C08L 59/00(2006.01)
C08K 5/098(2006.01)
C08K 5/103(2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

聚缩醛树脂组合物

(57)摘要

本发明提供一种聚缩醛树脂组合物,其中,上述聚缩醛树脂组合物用于与金属粉末混炼,包含聚缩醛树脂(A)100重量份、脂肪酸金属盐(B)0.2~10.0重量份和脂肪酸酯化合物(C)0.2~10.0重量份,上述脂肪酸金属盐(B)为脂肪酸锌、脂肪酸镁或它们的组合,上述脂肪酸酯化合物(C)是同一分子内存在三个以上的酯键的化合物。

CN 117561305 A

1.一种聚缩醛树脂组合物,其特征在于:

所述聚缩醛树脂组合物用于与金属粉末混炼,

所述聚缩醛树脂组合物包含:

聚缩醛树脂(A)100重量份;

脂肪酸金属盐(B)0.2~10.0重量份;和

脂肪酸酯化合物(C)0.2~10.0重量份,

所述脂肪酸金属盐(B)为脂肪酸锌、脂肪酸镁或它们的组合,

所述脂肪酸酯化合物(C)是同一分子内存在三个以上的酯键的化合物。

2.如权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物,其特征在于:

所述脂肪酸金属盐(B)的脂肪酸为具有12~28个碳原子的脂肪酸。

3.如权利要求1或2所述的聚缩醛树脂组合物,其特征在于:

所述脂肪酸金属盐(B)为选自月桂酸镁、月桂酸锌、硬脂酸镁、硬脂酸锌、山萮酸镁、山萮酸锌、褐煤酸镁和褐煤酸锌中的至少一种。

4.如权利要求1~3中任一项所述的聚缩醛树脂组合物,其特征在于:

所述脂肪酸酯化合物(C)的脂肪酸为具有12~28个碳原子的脂肪酸。

5.如权利要求1~4中任一项所述的聚缩醛树脂组合物,其特征在于:

所述脂肪酸酯化合物(C)为季戊四醇四硬脂酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯、山梨糖醇酐三山萮酸酯或它们的组合。

6.如权利要求1~5中任一项所述的聚缩醛树脂组合物,其特征在于:

在2.16kg、190℃的条件下测得的所述聚缩醛树脂(A)的熔融指数为40~100g/10分钟。

7.一种金属树脂组合物,其特征在于:

含有权利要求1~6中任一项所述的聚缩醛树脂组合物和金属粉末(D)。

8.一种聚缩醛树脂组合物的制造方法,其特征在于:

所述聚缩醛树脂组合物用于与金属粉末混炼,

所述制造方法包括将聚缩醛树脂(A)100重量份、脂肪酸金属盐(B)0.2~10.0重量份和脂肪酸酯化合物(C)0.2~10.0重量份熔融混炼的工序,

所述脂肪酸金属盐(B)为脂肪酸锌、脂肪酸镁或它们的组合,

脂肪酸酯化合物(C)是同一分子内存在三个以上的酯键的化合物。

9.一种粉末注射成型品的制造方法,其特征在于:

包括将对金属粉末和粘合剂树脂组合物进行熔融混炼而得到的混炼物注射到模具的工序,

所述粘合剂树脂组合物为权利要求1~6中任一项所述的聚缩醛树脂组合物。

聚缩醛树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于与金属粉末混炼而使用的聚缩醛树脂组合物。并且,本发明还涉及一种聚缩醛树脂组合物的制造方法、含有聚缩醛树脂组合物和金属粉末的金属树脂组合物、以及使用聚缩醛树脂组合物作为粘合剂树脂组合物的粉末注射成型品的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,采用通过将粘合剂树脂组合物与金属粉末混炼得到的混炼物进行注射成型来制造金属成型品的粉末注射成型法。粉末注射成型法在成型品的形状和材料的自由度以及尺寸精度方面表现优异。

[0003] 聚缩醛树脂利用其机械物性、摩擦/磨损特性、耐药品性、耐热性或电气特性,广泛用作工程塑料。由于聚缩醛树脂容易通过燃烧除去,还能够减少灰分的残留量,所以也优选作为粉末注射成型法中的金属粉末的粘合剂树脂组合物。

[0004] 专利文献1公开一种发明,提供挤出性、热稳定性、异物抑制性优异、而且与金属粉末的分散性优异的聚缩醛树脂组合物、以及挤出性和热稳定性优异、异物含量少、而且有效分散有金属粉末的、金属粉末与聚缩醛树脂组合物的金属树脂组合物。该聚缩醛树脂组合物包含(A)聚缩醛树脂100质量份、(B)含氮化合物0.005~0.2质量份和(C)脂肪酸金属盐0.01~0.8质量份,在190℃、2.16kg的条件下测得的熔体流动指数为60g/10分钟以上且小于200g/10分钟,(C)脂肪酸金属盐含量相对于(B)含氮化合物含量之比((C)/(B))为1~15。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2020—041133号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的技术问题

[0009] 将聚缩醛树脂组合物与金属粉末混炼使用时(即用作金属粉末的粘合剂时),要求该混炼物(金属树脂组合物)兼具优异的弯曲应变和流动性这两种特性。

[0010] 鉴于这种情况,本发明的目的在于提供一种用于与金属粉末混炼使用的聚缩醛树脂组合物。并且,本发明还提供一种聚缩醛树脂组合物的制造方法、含有聚缩醛树脂组合物和金属粉末的金属树脂组合物、以及使用聚缩醛树脂组合物作为粘合剂树脂组合物的粉末注射成型品的制造方法。

[0011] 用于解决技术问题的技术方案

[0012] 本发明包括以下方式[1]~[9]。

[0013] [1]一种聚缩醛树脂组合物,其中,上述聚缩醛树脂组合物用于与金属粉末混炼,包含聚缩醛树脂(A)100重量份、脂肪酸金属盐(B)0.2~10.0重量份、和脂肪酸酯化合物(C)0.2~10.0重量份,上述脂肪酸金属盐(B)为脂肪酸锌、脂肪酸镁或它们的组合,上述脂肪酸

酯化合物(C)是同一分子内存在三个以上的酯键的化合物。

[0014] [2]如[1]所述的聚缩醛树脂组合物,其中,上述脂肪酸金属盐(B)的脂肪酸为具有12～28个碳原子的脂肪酸。

[0015] [3]如[1]或[2]所述的聚缩醛树脂组合物,其中,上述脂肪酸金属盐(B)为选自月桂酸镁、月桂酸锌、硬脂酸镁、硬脂酸锌、山萮酸镁、山萮酸锌、褐煤酸镁和褐煤酸锌中的至少一种。

[0016] [4]如[1]～[3]中任一项所述的聚缩醛树脂组合物,其中,上述脂肪酸酯化合物(C)的脂肪酸为具有12～28个碳原子的脂肪酸。

[0017] [5]如[1]～[4]中任一项所述的聚缩醛树脂组合物,其中,上述脂肪酸酯化合物(C)为季戊四醇四硬脂酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯、山梨糖醇酐三山萮酸酯或它们的组合。

[0018] [6]如[1]～[5]中任一项所述的聚缩醛树脂组合物,其中,上述聚缩醛树脂(A)的熔融指数为40～100g/10分钟(2.16kg,190℃)。

[0019] [7]一种金属树脂组合物,其中,含有[1]～[6]中任一项所述的聚缩醛树脂组合物和金属粉末(D)。

[0020] [8]一种聚缩醛树脂组合物的制造方法,其中,上述聚缩醛树脂组合物用于与金属粉末混炼,上述制造方法包括将聚缩醛树脂(A)100重量份、脂肪酸金属盐(B)0.2～10.0重量份和脂肪酸酯化合物(C)0.2～10.0重量份熔融混炼的工序,上述脂肪酸金属盐(B)为脂肪酸锌、脂肪酸镁或它们的组合,脂肪酸酯化合物(C)是同一分子内存在三个以上的酯键的化合物。

[0021] [9]一种粉末注射成型品的制造方法,其中,包括将对金属粉末和粘合剂树脂组合物进行熔融混炼而得到的混炼物注射到模具的工序,上述粘合剂树脂组合物为[1]～[6]中任一项所述的聚缩醛树脂组合物。

[0022] 发明效果

[0023] 通过将本发明的聚缩醛树脂组合物与金属粉末混炼使用,其混炼物(金属树脂组合物)兼具优异的弯曲应变和流动性这两种特性。金属树脂组合物特别适合作为通过粉末注射成型法制作小型和/或复杂制品时的原材料。

具体实施方式

[0024] [聚缩醛树脂组合物]

[0025] 本发明的聚缩醛树脂组合物包含聚缩醛树脂(A)100重量份、脂肪酸金属盐(B)0.2～10.0重量份和脂肪酸酯化合物(C)0.2～10.0重量份。脂肪酸金属盐(B)为脂肪酸锌、脂肪酸镁或它们的组合,脂肪酸酯化合物(C)是同一分子内存在三个以上的酯键的化合物。

[0026] 本发明的聚缩醛树脂组合物是与金属粉末(D)混炼而使用的组合物,是金属粉末(D)的粘合剂树脂组合物。聚缩醛树脂组合物可以是固形状、粉末状、股条状、颗粒状或它们的组合。本发明的聚缩醛树脂组合物通过与金属粉末(D)混炼使用,该混炼物(金属树脂组合物)兼具优异的弯曲应变和流动性这两种特性。

[0027] 可以认为,本发明的聚缩醛树脂组合物中的脂肪酸金属盐(B)主要提高聚缩醛树脂(A)与金属粉末(D)之间的界面的稳定性以及接合性,抑制因拉伸或弯曲等外部应力所致

的界面的剥离,提高金属树脂组合物的弯曲应变。

[0028] 由于同一分子内存在三个以上的酯键的脂肪酸酯化合物(C)通常具有立体的分子形状,所以分子体积大于同一分子内具有两个以下的酯键的脂肪酸酯化合物。因此认为,通过脂肪酸酯化合物(C)在金属树脂组合物中主要位于金属粉末(D)之间,抑制金属粉末彼此的碰撞和摩擦,进而改善金属树脂组合物的流动性。

[0029] 因此,在提供兼具优异的弯曲应变和流动性这两种特性的金属树脂组合物的聚缩醛树脂组合物中,相对于聚缩醛树脂(A)100重量份,分别配合0.2~10.0重量份的脂肪酸金属盐(B)和同一分子内存在三个以上的酯键的脂肪酸酯化合物(C)。

[0030] 本发明的聚缩醛树脂组合物的制造方法包括将聚缩醛树脂(A)100重量份、脂肪酸金属盐(B)0.2~10.0重量份和脂肪酸酯化合物(C)0.2~10.0重量份熔融混炼的工序。脂肪酸金属盐(B)为脂肪酸锌、脂肪酸镁或它们的组合,脂肪酸酯化合物(C)是同一分子内存在三个以上的酯键的化合物。熔融混炼工序在聚缩醛树脂组合物能够熔融的温度以上(通常为180℃以上)进行(大气压下)。

[0031] [聚缩醛树脂(A)]

[0032] 聚缩醛树脂(A)是在重复单元中具有缩醛键:—O—CRH—(其中,R表示氢原子或有机基团)的高分子,通常以R为氢原子的氧亚甲基(—OCH_2—)作为主要的结构单元。聚缩醛树脂(A)也可以是含有一种以上的氧亚甲基以外的重复结构单元的共聚物(嵌段共聚物)或三元共聚物。另外,聚缩醛树脂(A)不仅可以具有线性结构,也可以具有通过使用缩水甘油醚化合物、环氧化合物、烯丙基醚化合物等作为共聚单体和/或三元共聚单体而生成的支链、交联结构。作为氧亚甲基以外的结构单元,可以举出例如氧亚乙基(—OCH_2CH_2—或—$OCH(CH_3)$—)、氧亚丙基(—$OCH_2CH_2CH_2$—、—$OCH(CH_3)CH_2$—或—$OCH_2CH(CH_3)$—)、氧亚丁基(—$OCH_2CH_2CH_2CH_2$—、—$OCH(CH_3)CH_2CH_2$—、—$OCH_2CH(CH_3)CH_2$—、—$OCH_2CH_2CH(CH_3)$—、—$OCH(C_2H_5)CH_2$—或—$OCH_2CH(C_2H_5)$—)等的碳原子数2以上、10以下的可以具有支链的氧亚烷基,其中优选碳原子数2以上、4以下的可以具有支链的氧亚烷基、或氧亚乙基(—OCH_2CH_2—)。另外,以聚缩醛树脂(A)的重量为基准,聚缩醛树脂(A)中的共聚单体(氧亚甲基以外的结构单元)的含量为0.1重量%~20质量%、0.5~20重量%、1.0~20重量%、2.0~20重量%、4.0~20重量%、1.0~15重量%、1.0~10重量%、1.0~15重量%、1.0~10重量%、2.0~15重量%、2.0~10重量%、2.0~8.0重量%、4.0~10重量%或4.0~8.0重量%。

[0033] 聚缩醛树脂(A)可以是末端稳定化后的树脂,也可以是末端稳定化前的树脂。即,可以将末端稳定化后的聚缩醛树脂(A)、脂肪酸金属盐(B)和脂肪酸酯化合物(C)熔融混炼而制备聚缩醛树脂组合物,也可以将末端稳定化前的聚缩醛树脂(A)、脂肪酸金属盐(B)和脂肪酸酯化合物(C)熔融混炼而制备聚缩醛树脂组合物。

[0034] 优选聚缩醛树脂(A)是三噁烷或四聚甲醛等环状缩醛与环氧乙烷或1,3—二氧戊环的共聚物。例如,聚缩醛树脂(A)是作为共聚单体使用1,3—二氧戊环的缩醛共聚物。

[0035] 按照ASTM—D1238(条件190℃、载荷2.16kg)测得的聚缩醛树脂(A)的熔体流动速率为1~100g/10分钟、10~100g/10分钟、15~100g/10分钟、20~100g/10分钟、25~100g/10分钟、30~100g/10分钟、35~100g/10分钟、40~100g/10分钟、45~100g/10分钟或45~95g/10分钟。优选聚缩醛树脂(A)的熔体流动速率为30~100g/10分钟、40~100g/10分钟或45~95g/10分钟的。

[0036] 聚缩醛树脂(A)的制造方法没有特别限定,通过公知方法制造。例如,以氧亚甲基和碳原子数2～4的氧亚烷基为结构单元的聚缩醛树脂(A),可以通过将甲醛的三聚体(三噁烷)或四聚体(四聚甲醛)等氧亚甲基的环状缩醛与环氧乙烷、1,3－二氧戊环、1,3,6－三氧杂环辛烷或1,3－二氧杂环庚烷等含有碳原子数2～5的氧亚烷基的环状缩醛共聚而制造。

[0037] 聚缩醛树脂(A)例如可以通过使用聚合催化剂使氧亚甲基的环状缩醛与作为共聚单体的含有碳原子数2～5的氧亚烷基的环状缩醛发生本体聚合的方法得到。为了聚合催化剂和聚合生长末端的失活处理,可以根据需要使用反应终止剂。此外,为了调节聚缩醛树脂(A)的分子量,可以根据需要使用分子量调节剂。

[0038] 聚合催化剂、反应终止剂和分子量调节剂的种类和量只要不妨碍本发明的效果就没有限定,可以适当使用公知的聚合催化剂、反应终止剂和分子量调节剂。

[0039] 聚合催化剂例如为三氟化硼、四氯化锡、四氯化钛、五氯化磷、五氟化磷、五氟化砷和五氟化锑等路易斯酸、或这些路易斯酸的配位化合物或盐化合物;三氟甲磺酸或高氯酸等质子酸;高氯酸与低级脂肪醇的酯等质子酸的酯;高氯酸与低级脂肪族羧酸的混合酸酐等质子酸的酸酐;或三乙基氧鎓六氟磷酸盐、三苯基甲基六氟砷酸盐、乙酰六氟硼酸盐、杂多酸或其酸式盐、同多酸或其酸式盐、全氟烷基磺酸或其酸式盐。

[0040] 反应终止剂例如为三价的有机磷化合物、胺化合物、碱金属、碱土金属的氢氧化物、或者它们的组合。分子量调节剂例如为甲缩醛、甲氧基甲缩醛、二甲氧基甲缩醛、三甲氧基甲缩醛、或氧亚甲基二正丁基醚。

[0041] 此外,还可以根据需要在聚缩醛树脂(A)中添加公知的抗氧化剂、热稳定剂、着色剂、成核剂、增塑剂、荧光增白剂、滑动剂、抗静电剂、紫外线吸收剂或光稳定剂等添加剂。

[0042] [脂肪酸金属盐(B)]

[0043] 脂肪酸金属盐(B)为脂肪酸锌、脂肪酸镁或它们的组合。脂肪酸金属盐(B)是具有12～28个碳原子的脂肪酸与锌或镁的盐。具有12～28个碳原子的脂肪酸为例如月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、山萮酸、褐煤酸、12－羟基硬脂酸、油酸或芥酸。优选脂肪酸锌为硬脂酸锌、月桂酸锌、山萮酸锌或褐煤酸锌,脂肪酸镁为月桂酸镁、硬脂酸镁、山萮酸镁或褐煤酸镁。

[0044] 聚缩醛树脂组合物所含的脂肪酸金属盐(B)的含量相对于聚缩醛树脂(A)100重量份为0.2～10.0重量份。另外,聚缩醛树脂组合物所含的脂肪酸金属盐(B)的含量也可以为0.3～10.0重量份、0.5～10.0重量份、1.0～10.0重量份、3.0～10.0重量份、5.0～10.0重量份、8.0～10.0重量份、0.2～8.0重量份、0.3～8.0重量份、0.5～8.0重量份、1.0～8.0重量份、3.0～8.0重量份、5.0～8.0重量份、6.0～8.0重量份、0.2～6.0重量份、0.3～6.0重量份、0.5～6.0重量份、1.0～6.0重量份、3.0～6.0重量份或5.0～6.0重量份。

[0045] [脂肪酸酯化合物(C)]

[0046] 脂肪酸酯化合物(C)是同一分子内存在三个以上的酯键的化合物。脂肪酸酯化合物(C)是具有12～28个碳原子的脂肪酸与一个分子中具有三个以上的羟基的多元醇的酯化合物。具有12～28个碳原子的脂肪酸优选为月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山萮酸、褐煤酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、蓖麻油酸或12－羟基硬脂酸。另外,一个分子中具有三个以上的羟基的多元醇优选为赤藓糖醇、季戊四醇、山梨糖醇酐、甘油、双甘油、三甘油、山梨糖醇、阿拉伯糖醇、核糖醇、木糖醇、山梨糖醇或甘露醇。

[0047] 更优选脂肪酸酯化合物(C)为三棕榈酸甘油酯、三硬脂酸甘油酯、三山萮酸甘油

酯、三褐煤酸甘油酯、季戊四醇三棕榈酸酯、季戊四醇四棕榈酸酯、季戊四醇三硬脂酸酯、季戊四醇四硬脂酸酯、季戊四醇三山萮酸酯、季戊四醇四山萮酸酯、季戊四醇三褐煤酸酯、季戊四醇四褐煤酸酯、山梨糖醇酐三棕榈酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯、山梨糖醇酐三山萮酸酯、山梨糖醇酐三褐煤酸酯、山梨糖醇酐三棕榈酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯、山梨糖醇酐三山萮酸酯、山梨糖醇酐三褐煤酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、三酰基甘油、六月桂酸二季戊四醇酯、六肉豆蔻酸二季戊四醇酯、六棕榈酸二季戊四醇酯、六硬脂酸二季戊四醇酯、六山萮酸二季戊四醇酯或它们的组合。

[0048] 聚缩醛树脂组合物所含的脂肪酸酯化合物(C)的含量相对于聚缩醛树脂(A)100重量份为0.2～10.0重量份。另外,聚缩醛树脂组合物所含的脂肪酸酯化合物(C)的含量也可以为0.3～10.0重量份、0.5～10.0重量份、1.0～10.0重量份、3.0～10.0重量份、5.0～10.0重量份、8.0～10.0重量份、0.2～8.0重量份、0.3～8.0重量份、0.5～8.0重量份、1.0～8.0重量份、3.0～8.0重量份、5.0～8.0重量份、6.0～8.0重量份、0.2～6.0重量份、0.3～6.0重量份、0.5～6.0重量份、1.0～6.0重量份、3.0～6.0重量份或5.0～6.0重量份。

[0049] [聚缩醛树脂组合物的制造方法]

[0050] 本发明的聚缩醛树脂组合物的制造方法包括将聚缩醛树脂(A)、脂肪酸金属盐(B)和脂肪酸酯化合物(C)熔融混炼的工序(熔融混炼工序)。熔融混炼可以使用例如班伯里混合机、轧辊、布拉班德搅拌机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机或捏合机进行。

[0051] 熔融混炼工序的温度、压力等条件可以参考现有公知的聚缩醛树脂组合物的制造方法适当选择。例如,熔融混炼工序可以在聚缩醛树脂的熔融温度以上进行,通常优选以180～240℃进行,更优选以200～220℃进行。

[0052] 可以以脂肪酸金属盐(B)和脂肪酸酯化合物(C)最终达到上述含量的方式,将聚缩醛树脂(A)、脂肪酸金属盐(B)和脂肪酸酯化合物(C)一同熔融混炼,制备聚缩醛树脂组合物,也可以在同一工序内将脂肪酸金属盐(B)和脂肪酸酯化合物(C)分别添加到聚缩醛树脂(A)中。此外,也可以先制备含有高浓度的脂肪酸金属盐(B)和脂肪酸酯化合物(C)的聚缩醛树脂组合物,然后再与其它聚缩醛树脂(A)混炼并稀释,从而制备聚缩醛树脂组合物。

[0053] [金属树脂组合物]

[0054] 本发明的金属树脂组合物包含上述聚缩醛树脂组合物和金属粉末(D)。金属树脂组合物通过将上述聚缩醛树脂组合物和金属粉末(D)熔融混炼而制造。熔融混炼工序在聚缩醛树脂组合物能够熔融的温度以上(通常为180℃以上)进行。金属树脂组合物(混炼物)可以是固体状、粉末状、股条状或颗粒状。

[0055] 金属树脂组合物具有按照ASTM—D1238在温度190℃、载荷10kg的条件下测定时为20g/10分钟以上的优异流动性。另外,金属树脂组合物还可以具有按照ASTM—D1238在温度190℃、载荷10kg的条件下测定时为20～10000g/10分钟、20～9000g/10分钟、20～8000g/10分钟、20～7000g/10分钟、20～6000g/10分钟、20～5000g/10分钟、20～4000g/10分钟、20～3000g/10分钟、20～2800g/10分钟、20～2600g/10分钟、150～10000g/10分钟、150～9000g/10分钟、150～8000g/10分钟、150～7000g/10分钟、150～6000g/10分钟、150～5000g/10分钟、150～4000g/10分钟、150～3000g/10分钟、150～2800g/10分钟、150～2600g/10分钟、300～10000g/10分钟、300～9000g/10分钟、300～8000g/10分钟、300～7000g/10分钟、300～6000g/10分钟、300～5000g/10分钟、300～4000g/10分钟、300～3000g/10分钟、300～

2800g/10分钟或300～2600g/10分钟的流动性。

[0056] 另外,金属树脂组合物不仅具有优异的流动性特性,还具有优异的弯曲应变特性。关于弯曲应变(%),例如使用株式会社岛津制作所制“AUTOGRAPH(注册商标)AGS－X”等装置,以2mm/分钟的弯曲速度对金属树脂组合物的成型件进行三点弯曲试验,作为弯曲强度达到最大的点而测得。金属树脂组合物不仅具有20g/10分钟以上的流动性,还具有1.0%以上的弯曲应变特性。另外,金属树脂组合物具有1.0～10%、1.0～9.5%、1.0～9.0%、1.0～8.5%、1.0～8.0%或1.1～7.9%的弯曲应变特性。

[0057] [金属粉末(D)]

[0058] 金属粉末(D)的金属是铁、铝、镁、钴、锌、铜、镍、钛、钨、或基于这些金属的金属化合物或金属合金。优选金属粉末(D)为不锈钢(SUS)粉末,不锈钢为奥氏体系不锈钢(SUS300系列)、铁素体系和马氏体系不锈钢(SUS400系列)、或析出固化型不锈钢(SUS600系列)。另外,金属粉末(D)的粒径(平均粒径)没有特别限定,通过电子显微镜照片或激光衍射/散射式粒径分布测定等进行测定,为1～100μm、1～50μm、1～25μm或1～10μm。

[0059] 金属树脂组合物中的金属粉末(D)的含量以金属树脂组合物的重量为基准计,为60～95重量%、65～95重量%、70～95重量%、80～95重量%、85～95重量%或70～90重量%。

[0060] [粉末注射成型品的制造方法]

[0061] 本发明的粉末注射成型品的制造方法包括将对金属粉末(D)和粘合剂树脂组合物进行熔融混炼而得到的混炼物注射到模具的工序,粘合剂树脂组合物为上述聚缩醛树脂组合物。此外,该制造方法也可以包括在脱脂炉中将成型的混炼物加热或用气态的酸等除去粘合剂树脂组合物的工序、以及在烧结炉中对该成型体进行烧结处理而形成粉末注射成型品的工序。

[0062] [任意成分]

[0063] 在无损于本发明目的的范围内,可以根据需要在聚缩醛树脂组合物中添加其它的稳定剂、成核剂、脱模剂、填充剂、颜料、润滑剂、增塑剂、紫外线吸收剂、阻燃剂或阻燃助剂等的任意添加剂。作为任意添加剂,例如有玻璃纤维、玻璃鳞片、玻璃珠、硅灰石、云母、滑石、氮化硼、碳酸钙、高岭土、二氧化硅、粘土、石棉、硅石、硅藻土、石墨、二硫化钼、玻璃纤维、中纤维、钛酸钾纤维、硼纤维、碳纤维、芳纶纤维、钛酸钾晶须、炭黑或颜料等。

[0064] 实施例

[0065] 以下对本发明的一实施例进行说明。在实施例和比较例中使用的材料如下。

[0066] [聚缩醛树脂(A)]

[0067] 作为聚缩醛树脂(A－1),使用三菱工程塑料株式会社制聚缩醛树脂“IUPITAL(注册商标)F40－05”。聚缩醛树脂(A－1)的熔体流动速率为47g/10分钟(按照ASTM－D1238在载荷2.16kg、190℃的条件下测定)。

[0068] 作为聚缩醛树脂(A－2),使用三菱工程塑料株式会社制聚缩醛树脂“IUPITAL(注册商标)F50－05”。聚缩醛树脂(A－2)的熔体流动速率为90g/10分钟(按照ASTM－D1238在载荷2.16kg、190℃的条件下测定)。

[0069] [脂肪酸金属盐(B)]

[0070] 脂肪酸金属盐(B－1)是日油株式会社制硬脂酸镁“工硬脂酸镁”。

[0071] 脂肪酸金属盐(B—2)是日油株式会社制硬脂酸锌“硬脂酸锌”。

[0072] 脂肪酸金属盐(B—3)是日东化成工业株式会社制月桂酸锌“ZS—3”。

[0073] 脂肪酸金属盐(B—4)是日东化成工业株式会社制山萮酸锌“ZS—7”。

[0074] 脂肪酸金属盐(B—5)是日东化成工业株式会社制褐煤酸锌“ZS—8”。

[0075] 脂肪酸金属盐(B—6)是日油株式会社制硬脂酸钙“硬脂酸钙”。

[0076] [脂肪酸酯化合物(C)]

[0077] 脂肪酸酯化合物(C—1)为日油株式会社制季戊四醇四硬脂酸酯“UNISTER H—476”。

[0078] 脂肪酸酯化合物(C—2)是理研维他命株式会社制山梨糖醇酐三硬脂酸酯“POEM S—65V”。

[0079] 脂肪酸酯化合物(C—3)是理研维他命株式会社制山梨糖醇酐三山萮酸酯“RIKEMAL B—150”。

[0080] 脂肪酸酯化合物(C—4)是日油株式会社制季戊四醇二硬脂酸酯“UNISTER H—476D”。

[0081] 脂肪酸酯化合物(C—5)是理研维他命株式会社制山梨糖醇酐硬脂酸酯“POEM S—60V”。

[0082] [金属粉末(D)]

[0083] 金属粉末(D)为Epson Atmix株式会社制SUS630粉末(平均粒径约10μm)。

[0084] [实施例1]

[0085] 如表1所示,实施例1的聚缩醛树脂组合物通过向聚缩醛树脂(A—1)100重量份中添加硬脂酸镁(B—1)0.2重量份和季戊四醇四硬脂酸酯(C—1)0.2重量份,并使用株式会社东洋精机制作所制混炼机“Labo Plastomill(注册商标)4C150”在设定温度220℃、转速30rpm的条件下,在氮气流中熔融混炼20分钟来制备。将该聚缩醛树脂组合物20g(以混炼物重量基准计为10重量%)和金属粉末(D)180g(以混炼物重量基准计为90重量%)使用株式会社东洋精机制作所制混炼机“Labo Plastomill(注册商标)4C150”在设定温度180℃、转速60rpm的条件下,在氮气流中混炼40分钟,冷却固化,制备混炼物(金属树脂组合物)。该混炼物使用株式会社HARMO制切粒机“GRAN CUTTER(注册商标)SPC—400”破碎。

[0086] [实施例2～42]

[0087] 与实施例1同样,按照表1～3所示的聚缩醛树脂(A)、脂肪酸金属盐(B)和脂肪酸酯化合物(C)的种类和配合量(重量份),将聚缩醛树脂(A)、脂肪酸金属盐(B)和脂肪酸酯化合物(C)熔融混炼,制备实施例2～42的聚缩醛树脂组合物。

[0088] 与实施例1同样,在实施例2～36中,分别将聚缩醛树脂组合物20g(10重量%)和金属粉末(D)180g(90重量%)在上述混炼机中,在设定温度180℃、转速60rpm的条件下,在氮气流中混炼40分钟,冷却固化,制备混炼物(金属树脂组合物)。另外,在实施例37～42中,分别将聚缩醛树脂组合物60g(30重量%)和金属粉末(D)140g(70重量%)在上述混炼机中,在设定温度180℃、转速60rpm的条件下,在氮气流中混炼40分钟,冷却固化,制备混炼物(金属树脂组合物)。将实施例2～42的混炼物分别用上述切粒机破碎。

[0089] [比较例1～19]

[0090] 与实施例同样,按照表4所示的聚缩醛树脂(A)、脂肪酸金属盐(B)和脂肪酸酯化合

物(C)的种类和配合量(重量份),制备比较例1～19的聚缩醛树脂组合物。与实施例同样,使用株式会社东洋精机制作所制混炼机“Labo Plastomill(注册商标)4C150”,在设定温度220℃、转速30rpm的条件下,在氮气流中实施20分钟熔融混炼。另外,在比较例1～19的各自中,将聚缩醛树脂组合物20g(10重量%)和金属粉末(D)180g(90重量%)在上述混炼机中,在设定温度180℃、转速60rpm的条件下,在氮气流中混炼40分钟,冷却固化,制备混炼物(金属树脂组合物)。将该混炼物用上述切粒机破碎。

[0091] 对实施例1～42和比较例1～19的混炼物(金属树脂组合物)的弯曲应变和流动性这两种特性如下进行评价。

[0092] [测定方法和评价方法]

[0093] (1)弯曲应变

[0094] 使用Thermo Fisher Scientific株式会社制台式小型注射成型机“HAAKE MiniJet”,在料筒温度220℃的条件下,由破碎后的混炼物制作12.7mm×63.5mm×3.2mm厚的成型片。使用株式会社岛津制作所制“AUTOGRAPH(注册商标)AGS—X”,对成型片以2mm/分钟的弯曲速度进行三点弯曲试验,采用弯曲强度达到最大的点作为弯曲应变(%)。在本发明中,将弯曲应变(%)值为1.0(%)以上为合格,评价为具有优异的弯曲应变特性。

[0095] (2)流动性

[0096] 关于破碎后的混炼物的流动性,使用宝工业株式会社制熔融指数测定仪“L241”按照ASTM—D1238在温度190℃、载荷10kg的条件下进行测定。在本发明中,将流动性(g/10分钟)值为20(g/10分钟)以上为合格,评价为具有优异的流动性。

[0097] [表1]

[0098]

[表1]

	实施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
（A-1）聚缩醛树脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
（A-2）聚缩醛树脂	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
（B-1）硬脂酸镁	0.2	0.5	1.0	10.0	–	–	–	–	–	–	–
（B-2）硬脂酸锌	–	–	–	–	0.2	0.5	1.0	10.0	–	–	–
（B-3）月桂酸锌	–	–	–	–	–	–	–	–	0.2	1.0	10.0
（B-4）山嵛酸锌	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
（B-5）褐煤酸锌	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
（C-1）季戊四醇四硬脂酸酯	0.2	0.5	1.0	10.0	0.2	0.5	1.0	10.0	0.2	1.0	10.0
（C-2）山梨糖醇酐三硬脂酸酯	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
（C-3）山梨糖醇酐三山嵛酸酯	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
混炼物（聚缩醛树脂组合物（10重量%）+金属粉末（90重量%））的物性											
流动性（g/10分钟：190℃·10kg）	22	180	495	1468	25	191	501	1542	20	358	1160
弯曲应变（%）	1.3	5.0	6.1	2.0	1.2	3.9	4.3	1.4	1.2	4.3	1.9

[0099] [表2]

	实施例											
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
（A-1）聚缩醛树脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
（A-2）聚缩醛树脂	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
（B-1）硬脂酸镁	–	–	–	–	–	–	0.2	1.0	10.0	0.2	1.0	10.0
（B-2）硬脂酸锌	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
（B-3）月桂酸锌	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
（B-4）山嵛酸锌	0.2	1.0	10.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
（B-5）褐煤酸锌	–	–	–	0.2	1.0	10.0	–	–	–	–	–	–
（C-1）季戊四醇四硬脂酸酯	0.2	1.0	10.0	0.2	1.0	10.0	–	–	–	–	–	–
（C-2）山梨糖醇酐三硬脂酸酯	–	–	–	–	–	–	0.2	1.0	10.0	–	–	–
（C-3）山梨糖醇酐三山嵛酸酯	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.2	1.0	10.0
混炼物（聚缩醛树脂组合物（10重量%）+金属粉末（90重量%））的物性												
流动性（g/10分钟：190℃·10kg）	28	618	1920	30	759	2310	26	312	887	30	352	986
弯曲应变（%）	1.1	1.8	1.2	1.1	2.2	1.3	1.4	5.8	1.9	1.2	5.5	2.0

[0100]

[表2]

	实施例							
	24	25	26	27	28	29	30	31
（A-1）聚缩醛树脂	–	–	–	–	–	–	–	–
（A-2）聚缩醛树脂	100	100	100	100	100	100	100	100
（B-1）硬脂酸镁	0.2	0.5	1.0	10.0	–	–	–	–
（B-2）硬脂酸锌	–	–	–	–	0.2	0.5	1.0	10.0
（C-1）季戊四醇四硬脂酸酯	0.2	0.5	1.0	10.0	0.2	0.5	1.0	10.0
混炼物（聚缩醛树脂组合物（10重量%）+金属粉末（90重量%））的物性								
流动性（g/10分钟：190℃·10kg）	21	197	697	2050	22	210	706	2520
弯曲应变（%）	1.3	2.9	3.6	2.0	1.6	4.3	4.0	1.2

	实施例					
	32	33	34	35	36	
（A-1）聚缩醛树脂	100	100	100	100	100	
（A-2）聚缩醛树脂	–	–	–	–	–	
（B-1）硬脂酸镁	0.1	0.5	5.0	0.2	0.2	
（B-2）硬脂酸锌	0.1	0.5	5.0	–	–	
（C-1）季戊四醇四硬脂酸酯	0.2	1.0	10.0	0.1	0.1	
（C-2）山梨糖醇酐三硬脂酸酯	–	–	–	0.1	–	
（C-3）山梨糖醇酐三山嵛酸酯	–	–	–	–	0.1	
混炼物（聚缩醛树脂组合物（10重量%）+金属粉末（90重量%））的物性						
流动性（g/10分钟：190℃·10kg）	23	370	1512	24	26	
弯曲应变（%）	1.4	5.9	4.0	1.5	1.3	

[0101] [表3]

[0102]

[表3]

	实施例					
	37	38	39	40	41	42
（A-1）聚缩醛树脂	100	100	100	100	100	100
（A-2）聚缩醛树脂	–	–	–	–	–	–
（B-1）硬脂酸镁	0.2	10.0	–	–	–	–
（B-3）月桂酸锌	–	–	0.2	10.0	–	–
（B-4）山嵛酸锌	–	–	–	–	0.2	10.0
（C-1）季戊四醇四硬脂酸酯	0.2	10.0	0.2	10.0	0.2	10.0
混炼物（聚缩醛树脂组合物（30重量%）+金属粉末（70重量%））的物性						
流动性（g/10分钟：190℃·10kg）	294	6530	282	6244	301	7800
弯曲应变（%）	7.8	7.2	7.9	7.1	7.9	7.0

[表4]

[0103]

[表4]

	比较例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
（A-1）聚缩醛树脂	100	100	–	–	100	–	–	–	100	100
（A-2）聚缩醛树脂	–	–	100	100	–	100	100	100	–	–
（B-1）硬脂酸镁	0.2	–	0.2	–	–	–	–	–	0.01	–
（B-2）硬脂酸锌	–	0.2	–	0.2	–	–	–	–	–	0.01
（B-6）硬脂酸钙	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
（C-1）季戊四醇四硬脂酸酯	–	–	–	–	0.2	0.2	–	–	0.2	0.2
（C-2）山梨糖醇酐三硬脂酸酯	–	–	–	–	–	–	0.2	–	–	–
（C-3）山梨糖醇酐三山萮酸酯	–	–	–	–	–	–	–	0.2	–	–
（C-4）季戊四醇二硬脂酸酯	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
（C-5）山梨糖醇酐单硬脂酸酯	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
混炼物（聚缩醛树脂组合物（10重量%）+金属粉末（90重量%））的物性										
流动性（g/10分钟：190℃·10kg）	14	17	11	13	3.5	8.2	5.5	7.9	14	17
弯曲应变（%）	1.3	1.3	1.2	1.8	0.9	0.8	0.7	0.6	0.8	0.6

	比较例									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
（A-1）聚缩醛树脂	–	–	100	100	–	–	–	100	100	
（A-2）聚缩醛树脂	100	100	–	–	100	100	100	–	–	
（B-1）硬脂酸镁	0.01	–	0.2	–	0.2	–	–	0.2	0.2	
（B-2）硬脂酸锌	–	0.01	–	0.2	–	0.2	–	–	–	
（B-6）硬脂酸钙	–	–	–	–	–	–	0.2	–	–	
（C-1）季戊四醇四硬脂酸酯	0.2	0.2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.2	–	–	
（C-2）山梨糖醇酐三硬脂酸酯	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
（C-3）山梨糖醇酐三山萮酸酯	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
（C-4）季戊四醇二硬脂酸酯	–	–	–	–	–	–	–	0.2	–	
（C-5）山梨糖醇酐单硬脂酸酯	–	–	–	–	–	–	–	–	0.2	
混炼物（聚缩醛树脂组合物（10重量%）+金属粉末（90重量%））的物性										
流动性（g/10分钟：190℃·10kg）	18	19	15	17	16	18	15	15	17	
弯曲应变（%）	0.7	0.7	1.3	1.2	1.6	1.8	1.2	1.3	1.3	

[0104] 如表1～3所示,实施例1～42的聚缩醛树脂组合物与金属粉末的混炼物(金属树脂组合物)具有1.0%以上的弯曲应变和20g/10分钟以上的流动性这两种特性。另一方面,如

表4所示,比较例1～19的聚缩醛树脂组合物与金属粉末的混炼物(金属树脂组合物)不具备至少为20g/10分钟以上的流动性,不兼具优异的弯曲应变和流动性这两种特性。