

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6133874号
(P6133874)

(45) 発行日 平成29年5月24日(2017.5.24)

(24) 登録日 平成29年4月28日(2017.4.28)

(51) Int.Cl.	F 1
CO4B 35/632 (2006.01)	CO4B 35/632
CO4B 35/622 (2006.01)	CO4B 35/622
CO4B 35/64 (2006.01)	CO4B 35/64
B22F 3/02 (2006.01)	B22F 3/02
B22F 3/10 (2006.01)	B22F 3/10

請求項の数 7 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2014-529116 (P2014-529116)
(86) (22) 出願日	平成24年9月6日(2012.9.6)
(65) 公表番号	特表2014-529575 (P2014-529575A)
(43) 公表日	平成26年11月13日(2014.11.13)
(86) 国際出願番号	PCT/IB2012/054603
(87) 国際公開番号	W02013/035059
(87) 国際公開日	平成25年3月14日(2013.3.14)
審査請求日	平成27年9月3日(2015.9.3)
(31) 優先権主張番号	11180380.5
(32) 優先日	平成23年9月7日(2011.9.7)
(33) 優先権主張国	欧洲特許庁(EP)

(73) 特許権者	508020155 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n, G e r m a n y
(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明
(72) 発明者	テル マート, ヨハン ドイツ、68163 マンハイム、デュー ラーシュトラーセ 101

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】バインダーおよび粉末射出成型による金属製またはセラミック製成型物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

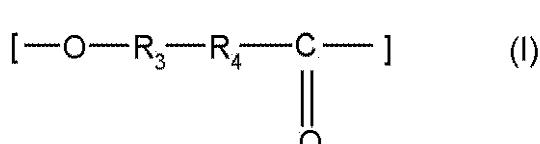
セラミック製または金属製の成型物製造用のバインダー B であって、
 B₁) 40 ~ 95 質量 % の少なくとも一種のポリオキシメチレンホモポリマーまたはコ
 ポリマーと、
 B₂) 2 ~ 60 質量 % の、ポリ - 1 , 3 - ジオキソラン、ポリ - 1 , 3 - ジオキサン、
 ポリ - 1 , 3 - ジオキセパン、ポリテトラヒドロフラン、ポリ - p - ジオキサンノン及びこ
 れらのコポリマーから選ばれる少なくとも一種のポリエーテルと、

B₃) 2 ~ 15 質量 % の、

式(I)の構造単位をもつポリヒドロキシアルカノエート

10

【化 1】

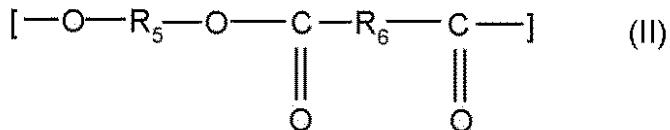


[式中、R₃ は、 - (CH)_y (CH₂)_x CH₃ 基(式中、x は 0 ~ 2 の整数であり、y は 0 ~ 1 の整数であり、R₄ は (-CH₂-)_z 基(式中、z は 1 ~ 5 の整数である)] と、

式(II)の構造単位をもつ重縮合物

20

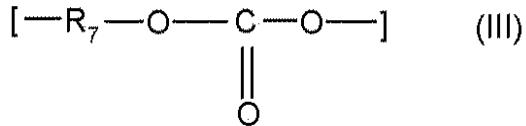
【化2】



[式中、 R_5 は $(-CH_2-)_m$ 基 (式中、 m は 2 ~ 4 の整数であり)、 R_6 は $(-CH_2-)_m$ 基 (式中、 m は 2 ~ 4 の整数である)] と、

一般式 (II) の構造単位をもつポリアルキレンカーボネート

【化3】



[式中、 R_7 は (C_1-C_6) - アルキレン基である] と、
これらの立体異性体やコポリマーと、

から選択される少なくとも一種の脂肪族ポリエステルと、
を含み、成分 B_1) と B_2) と B_3) の合計が 100 質量 % であるバインダー B。

【請求項2】

B_1) 50 ~ 90 質量 % の少なくとも一種のポリオキシメチレンホモポリマーまたはコポリマーと、

B_2) 5 ~ 50 質量 % の、ポリ - 1, 3 - ジオキソラン、ポリ - 1, 3 - ジオキセパン、ポリテトラヒドロフラン、及びこれらのコポリマーから選ばれる少なくとも一種のポリエーテルと、

B_3) 3 ~ 12 質量 % の、ポリ - (C_2-C_4) - アルキレンカーボネート、ポリ - (C_2-C_4) - アルキレンサクシネート、ポリラクチド、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブタノエート及びこれらの立体異性体とコポリマーから選ばれる少なくとも一種の脂肪族ポリエステルと、

を含み、成分 B_1) と B_2) と B_3) の合計が 100 質量 % である請求項 1 に記載のバインダー B。

【請求項3】

金属製またはセラミック製成型物の製造用熱可塑性組成物であって、

A) 40 ~ 65 体積 % の少なくとも一種の無機の焼結性粉末 A と

B) 35 ~ 60 体積 % の、

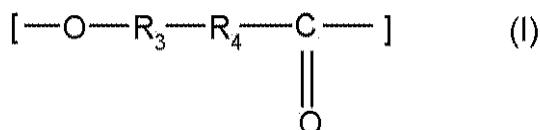
B_1) 40 ~ 95 質量 % の、少なくとも一種のポリオキシメチレンホモポリマーまたはコポリマーと、

B_2) 2 ~ 60 質量 % の、ポリ - 1, 3 - ジオキソラン、ポリ - 1, 3 - ジオキサン、ポリ - 1, 3 - ジオキセパン、ポリテトラヒドロフラン、ポリ - p - ジオキサン及びこれらのコポリマーから選ばれる少なくとも一種のポリエーテルと、

B_3) 2 ~ 15 質量 % の、

式 (I) の構造単位をもつポリヒドロキシアルカノエート

【化4】



[式中、 R_3 は、 $- (CH_y (CH_2)_x CH_3)$ 基 (式中、 x は 0 ~ 2 の整数であり、 y は 0 ~ 1 の整数であり、 R_4 は $(-CH_2-)_z$ 基 (式中、 z は 1 ~ 5 の整数である)]

10

20

30

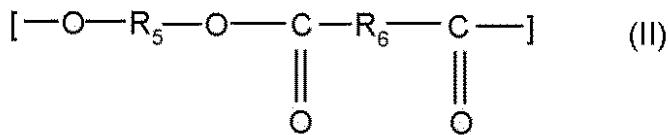
40

50

] と、

式 (II) の構造単位をもつ重縮合物

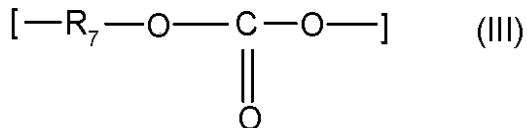
【化 5】



[式中、 R_5 は $(-CH_2-)_m$ 基 (式中、 m は 2 ~ 4 の整数であり)、 R_6 は $(-CH_2-)_m$ 基 (式中、 m は 2 ~ 4 の整数である)] と、

一般式 (III) の構造単位をもつポリアルキレンカーボネート

【化 6】



[式中、 R_7 は (C_1-C_6) - アルキレン基である] と、
これらの立体異性体及びコポリマーと、

の混合物と、

C) 0 ~ 体積 5 % の分散助剤と、
を含み、成分 B_1) と B_2) と B_3) の合計が 100 質量 % である熱可塑性組成物。

【請求項 4】

上記無機焼結性粉末 A が、金属粉と金属合金粉、金属カルボニル粉末、セラミック粉、
これらの混合物から選ばれる請求項 3 に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 5】

金属製またはセラミック製の成型物製造用の請求項 3 又は 4 に記載の熱可塑性組成物の
製造方法。

【請求項 6】

射出成型、押出成型または圧縮により成型物を与え、次いで該バインダーを除去して焼
結する請求項 3 または 4 に記載の熱可塑性組成物から金属製またはセラミック製成型物を
製造する方法であって、

該バインダーを、以下の方法、

1 a) 酸触媒により成型物から成分 B_1 と B_2 をバインダー除去する工程と、

1 b) 次に、200 ~ 600 で、成分 B_3 と、存在するなら C を熱的にバインダー除去する工程と、

を有する方法 1 と、

2 a) B_2) と B_3) と、存在するならバインダー成分 C) の合計に基づいて、少なくとも 50 質量 % のバインダー成分 B_2) と B_3) と、存在するならバインダー成分 C) を成型物から成分 B_1) が不溶性である溶媒で抽出する工程と、

2 b) 乾燥によりこの成型物から溶媒を除去する工程と、

2 c) 続く、この成型物から酸素系雰囲気下で 140 ~ 200 で熱的に成分 B_1) を少なとも部分的にバインダー除去する工程と、

を有する方法 2 と、

3 a) 成型物からバインダー成分 B_2) と B_3) の、存在するならバインダー成分 C) を、成分 B_1) が不溶性である溶媒により少なくとも部分的に抽出する工程と、

3 b) 乾燥によりこの成型物から溶媒を除く工程と、

3 c) 続く成型物から成分 B_1) と残存量の成分 B_2) を少なくとも部分的に酸触媒で
バインダー除去する工程と、

を有する方法 3 と、

10

20

30

40

50

のうちの一つの方法によって成型物を処理することで除去することを特徴とする方法。

【請求項 7】

前記方法 2 が

2 d) 200 ~ 600 で、残存量の成分 B₁) と B₂) と B₃) 及び / 又は C) を熱的バインダー除去する工程、

をさらに有し、

前記方法 3 が

3 d) 200 ~ 600 で、残存量の残留成分 B₁) と B₂) と B₃) 及び / 又は C) を熱的バインダー除去する工程、

をさらに有する、

ことを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粉末状金属用または粉末状金属合金用または粉末状セラミックス用のポリアセタールとポリエーテルとポリエステル系のバインダーと、金属製またはセラミック製成型物製造用のこれらのバインダーを含む熱可塑性組成物と、その用途、またこれらからの成形物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属製成型物やセラミック製成型物は、金属粉及び / 又はセラミック粉に加えて有機バインダーを含有する熱可塑性組成物を射出成型、押出成型または圧縮成形して製造できる。これらは、充填材を多く含む有機ポリマー成型組成物である。

【0003】

この熱可塑性組成物を成形して緑色部品とした後、第一のバインダー除去で有機バインダーを部分的に除き、このバインダーが除かれた緑色部品（＝褐色部品）をさらに処理する。

【0004】

この褐色部品は、未だに第一のバインダー除去で除かれなかったバインダー成分を含んでいる。この残留バインダーは粉末粒子を成型物に保持するためのものであり、通常熱分解で除かれる。

【0005】

得られる完全にバインダーが除かれた褐色部品が（＝白色部品）が次に焼結される。通常、必ずしも常にというわけではないが、残留バインダーの熱分解が焼結サイクルに組み込まれている。

【0006】

粉末射出成型プロセス用の第一のバインダーは、一般的にポリエチレンまたはポリプロピレンとワックスの混合物である。この場合、この緑色体から先ずこのワックスが溶融で除かれ、残留バインダーがゆっくりした熱分解で燃焼除去される。溶融の結果、緑色体の強度が実質的なくなるため、この溶融を行うには緑色部品を粉末床に投入する必要がある。この緑色部品の粉末中への投入とこれに続く取り出しが高コストで不便であり、操作に極めて長時間が必要であるため、熱的バインダー除去のためのバインダー系は溶融にかけられない。

【0007】

通常、D E 1 9 9 2 5 1 9 7 に記載のように完全な熱的バインダー除去が可能な改善されたバインダー系は、数種の成分からなり、例えばポリオキシメチレン（POM）とポリプロピレン、ワックス、樹脂からなる。これらの成分は、いろいろな温度での加熱で徐々に成型体から放出され、通常、少なくとも 400 まででは比較的少量のバインダー成分が存在し、これを残留バインダーと考えることができる。純粋に熱的バインダー除去には 1 ~ 3 日間が必要で、したがって極めて遅い。

【0008】

もう一つの改善されたプロセスは、溶媒によるバインダー除去で、ここでは、いろいろな溶解度のバインダー成分を含むバインダー系が用いられる。緑色部品のバインダー除去では、一つのバインダー成分が先ず溶媒抽出で除かれ、次いで残留している、その溶媒に不要であるか極めて難溶性の残留バインダー成分が今度は、成型物からゆっくりとした熱分解で除かれる（例えば、U.S.4,197,118またはE.P.501602）。この過程でこの残留バインダーの溶融範囲を超えるため、粉末成型物の塑性変形が避けられなくなる。

【0009】

WO 2011/016718 A1 には、金属製またはセラミック製の成型物の製造方法 10 であって、金属製焼結粉末またはセラミック製焼結粉末とポリマー（例えば、ポリオキシメチレン（POMまたはポリアセタール）とそのポリマー用の非ポリマー性溶媒（モル質量 < 300 g/mol、融点 > RT）とからバインダー混合物が製造される方法が記載されている。このバインダーは、いずれの場合も、少なくとも 5 質量% のポリマーと非ポリマー性溶媒を含むことが好ましい。この非ポリマー性溶媒は気化される（例えば、69 ~ 130 で）か、他の溶媒でこの成型組成物から溶出して除かれるか希釈される。この残留ポリマーは、熱的バインダー除去により、好ましくは 200 を超える温度で除かれる。金属粉と POM（バインダー成分）とカブロラクタム（質量比で 50 : 50）の例では、69 ~ 130 で気化させ、240 で熱的バインダー除去を行う二段のバインダー除去が開示されている。 20

【0010】

このプロセスは、これらのバインダーを焼結性粉末に混合すると、非ポリマー性溶媒が射出成形機での加工中すでに気化してしまうという欠点をもっている。この低分子量成分が緑色部品の表面に滲み出て射出金型を汚染する。また緑色部品の強度が大幅に低下する。

【0011】

また空気の存在下 160 ~ 220 の温度での、または窒素の存在下 300 ~ 360 での、例えばセラミック粉を用いるポリオキシメチレンバインダーの完全な熱的バインダー除去が報告されている（U.S.5,080,846 A と WO 91/07364 A1）。 30

【0012】

Y. Kankawa (Journal of the Japan Society of Powder Metallurgy 43/7 (1996) 840 - 845) は、特にポリアセタールをバインダー成分とする金属粉 (SUS316L) の大気下 300 ~ 320 での熱的バインダー除去を報告している。 30

【0013】

上に詳述のように、純粋に熱的なバインダー除去は非常に遅く、金属製成型組成物の熱的バインダー除去の温度 (> 200) がポリアセタールの溶融範囲 (160 ~ 170) よりはるかに高い温度範囲にあるため、成型物の変形が非常に多く発生する。

【0014】

また、セラミック粉とは対照的に、金属粉を使用する場合には、酸素系雰囲気中での熱的バインダー除去を行うと、一般的に粉末表面がこのプロセスで酸化され、このため焼結成型物の品質と健全性が損なわれるため、問題を引き起こすこととなる。 40

【0015】

先行技術のもう一つの緑色部品のバインダー除去方法は、緑色部品をガス状の酸を含む雰囲気中高温で処理する触媒的バインダー除去である。触媒的バインダー除去にかける成型組成物では、残留バインダーがさらに少なくなければならない。一般にこの残留バインダー含量は約 10 % であり、残りが通常、ポリアセタールである。

【0016】

E.P.-A 0413231 には、例えば、無機焼結成型物の製造方法であって、焼結性無機粉末とバインダーとしてのポリオキシメチレンの混合物を緑色体に変換し、次いで、こ 50

の緑色体をガス状の酸（例えば三フッ化ホウ素または HNO_3 ）を含む雰囲気で処理してこのバインダーを除去する方法が開示されている。次いでこのように処理された緑色体が焼結される。焼結性粉末の例は、酸化物系セラミック粉（例えば、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 ）と非酸化物系セラミック粉（例えば、 SiC 、 Si_3N_4 ）と金属粉である。

【0017】

しかしながら、バインダー相がほぼすべてPOMからなる場合、褐色部品強度が完全に不満足で焼結密度が低すぎるため、満足できる結果が実際には得られていない。

【0018】

EP-A 0 4 4 4 4 7 5 には、セラミック成型体に適当バインダー組成物で、ポリオキシメチレンに加えて、更に可溶性ポリマーとしてポリ-1,3-ジオキソラン、ポリ-1,3-ジオキサンまたはポリ-1,3-ジオキセパンを含むか、ポリオキシメチレンに分散可能なポリマーとして脂肪族ポリウレタン、脂肪族ポリエポキシド、ポリ($\text{C}_2\text{-C}_6$ -アルキレンオキシド)、脂肪族ポリアミドまたはポリアクリレート、またはこれらの混合物を含むバインダー組成物が記載されている。

【0019】

EP 0 4 6 5 9 4 0 A 1 と DE 1 0 0 1 9 4 4 7 A 1 には、金属製成型体製造用の熱可塑性成型組成物であって、焼結性粉末状金属または粉末状金属合金に加えて、ポリオキシメチレンホモポリマーまたはコポリマーとこれと混合不可能なポリマーの混合物をバインダーとして含むものが記載されている。有用な他のポリマーには、ポリオレフィン（特に。ポリエチレンとポリプロピレン）とメタクリル酸エステルのポリマー（例えば、PMM A）が含まれる（EP 0 4 6 5 9 4 0 A 1）。DE 1 0 0 1 9 4 4 7 A 1 には、金属製セラミック製の成型体の製造用の無機材料粉末用のバインダーであって、ポリオキシメチレンホモポリマーまたはコポリマーと、ポリテトラヒドロフランと、さらには $\text{C}_{2\text{-}8}$ -オレフィン、ビニル芳香族モノマー、脂肪族の $\text{C}_{1\text{-}8}$ -カルボン酸のビニルエステル、ビニル $\text{C}_{1\text{-}8}$ -アルキルエーテルまたは $\text{C}_{1\text{-}12}$ -（メタ）アクリル酸アルキルから形成される少なくとも一種のポリマーの混合物を含むものが記載されている。

【0020】

WO 2 0 0 8 / 0 0 6 7 7 6 A 1 には、金属製成型体製造用の無機材料粉末用のバインダーであって、ポリオキシメチレンホモポリマーまたはコポリマーと、 $\text{C}_{2\text{-}8}$ -オレフィンとポリ-1,3-ジオキセパンまたはポリ-1,3-ジオキソランから形成されるポリマー系の混合物であるものが記載されている。

【0021】

上記のポリオキシメチレンバインダー系を使用する場合、高温でガス状の酸（例えば、水素ハロゲン化物、ギ酸または硝酸）を含む雰囲気での処理により、その緑色部品から触媒的にバインダーが除去される。これにより、ポリオキシメチレンホモポリマーまたはコポリマーが跡形なく分解され、残留ポリマーは熱的残留バインダー除去にかけられる。ここでも、残留バインダーの溶融範囲を超えるため、粉末成型物には一定レベルの塑性変形が不可避である。第一の触媒的バインダー除去後の残留バインダー含量は、一般的には約10%であり、第一の溶媒バインダー除去後の値（残留バインダー含量は通常30~70%）より低い。低い残留バインダー含量は、成型物の塑性変形が通常小さくなるという長所を持つ。

【0022】

シュウ酸を用いる成型物の触媒的バインダー除去が、WO 9 4 / 2 5 2 0 5 に記載されている。しかしながら、シュウ酸での触媒的バインダー除去は、 HNO_3 でのそれと比較するとはるかに遅く、シュウ酸を固体状で計量投入することには問題があり、このためこれまで工業的に使用されていない。

【0023】

US 2 0 0 8 / 0 0 7 5 6 2 0 A 1 には、第一のバインダー成分としてのポリエーテル、ポリラクチド及び/又は脂肪族のポリカーボネートをオゾンで除去する粉末射出成型物

10

20

30

40

50

の触媒的バインダー除去が記載されている。ポリアセタール系のポリエーテル成分が好ましい。このバインダー相はさらに第一のバインダー成分より高い熱分解温度をもつ第二のバインダーを含むことができ、これは続くバインダー除去工程で除かれる。この第二のバインダーは、好ましくはポリスチレン及び／又はポリオレフィンである。バインダー相中の第一の成分の比率は20質量%以上である。

【0024】

ポリエーテルまたはポリアセタールとポリエステルとを含むバインダーの混合物が、特に詳細には説明されているのではない。

【0025】

U S 2 0 0 8 / 0 2 2 7 9 0 6 A 1 には、好ましくは脂肪族のポリエステル及び／又はポリエーテル系の第一のバインダー成分をアルカリ性ガス（例えば、アンモニア）で除去する粉末射出成型物からの触媒的バインダー除去が記載されている。ポリエステルが好ましく、特にポリカーボネートとポリヒドロキシ酸（例えば、ポリグリコリドとポリラクチド）が好ましい。このバインダー相は、第一のバインダーより高い分解温度を持ち、高温で後のバインダー除去工程で除かれる第二のバインダーを含むことができる。第二の（残留する）バインダーは、好ましくはポリスチレン及び／又はポリオレフィンである。バインダー相中の第一のバインダーの比率は20質量%以上である。ポリエーテルとポリエステルを含むバインダーの混合物が、特に詳細に説明されているのではない。

10

【0026】

アルカリ性ガスを用いてポリカーボネートを除去するもう一つのバインダー除去プロセスが、U S 2 0 0 8 / 0 2 2 6 4 8 9 A 1 に記載されている。

20

【0027】

先行技術によると、この残留バインダーは、例外なく熱分解で除かれる。成型物から残留バインダーを除去するのに必要な温度は、選ばれたポリマーと炉保護用のガスの選択により決まるが、通常300～600の温度範囲であり、特に400～500の温度範囲である。

【0028】

この残留バインダー除去は、特に残留バインダー含量が30質量%以上の場合は、別途その目的で設置された炉で実施できる。これには、冷所に優先的に蓄積して定期的な洗浄運転で除く必要が出てくるといった、熱分解した有機物質により焼結炉の汚染が起こらないという長所がある。また、残留バインダーを焼結炉中で熱分解することなく、焼結システムの高速加熱とサイクルタイムの短縮と大容量化が可能である。

30

【0029】

部品製造業者は、非常に早い時点で、どちらのバインダー除去方法を主に使いたいかを決める必要がある。このシステム上の疑問は、直ちに発生する。したがって、触媒的バインダー除去を用いる製造業者もあれば、残留バインダーを焼結炉で除く製造業者がある。予備溶媒バインダー除去と続く最終焼結前に焼結炉中での残留バインダーの熱分解を選択する製造業者もあれば、予備溶媒バインダー除去の後で褐色部品中の残留バインダーを焼結炉中で追い出すことを選ぶ製造業者もある。

【0030】

40

触媒的バインダー除去用の既成の顆粒が市販されている。溶媒バインダー除去のオペレータは、一般的には後方統合的であり、購入した粉末とバインダー成分から彼ら自身の顆粒を製造する。しかしながら、溶媒バインダー除去用の既成の第一顆粒もすでに市販されている。

【0031】

このシステムの選択には、溶媒バインダー除去プラントの後方統合的なオペレータが、いろいろな金属合金とセラミックスをもつ市販の成型組成物（例えば、触媒的バインダー除去用の顆粒）をかなりの投資を伴う生産に使用するという目に見えない欠点がある。

【0032】

したがって、この後方統合的な製造業者は、コストのかかる内部での製品開発を選択す

50

るか、新たなバインダー除去プラントの増設への投資をするかの選択を行う必要があり、あるいは柔軟性が低下するものの製品の範囲を狭める必要がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0033】

【特許文献1】DE 19925197

【特許文献2】US 4,197,118

【特許文献3】EP 501602

【特許文献4】WO 2011/016718 A1

【特許文献5】US 5,080,846 A

10

【特許文献6】WO 91/07364 A1

【特許文献7】EP - A 0413231

【特許文献8】EP - A 0444475

【特許文献9】EP 0465940 A1

【特許文献10】DE 10019447 A1

【特許文献11】EP 0465940 A1

【特許文献12】DE 10019447 A1

【特許文献13】WO 2008/006776 A1

【特許文献14】WO 94/25205

【特許文献15】US 2008/0075620 A1

20

【特許文献16】US 2008/02227906 A1

【特許文献17】US 2008/02226489 A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0034】

したがって本発明の目的は、広くまた弾力的に使用可能であり、標準のバインダー除去方法を自由に選択可能とする、金属製またはセラミック製の成型物製造用の改善されたバインダーを開発することである。

【課題を解決するための手段】

【0035】

30

本発明は、セラミック製または金属製の成型物の製造用バインダーであって、

B₁) 40~95質量%の少なくとも一種のポリオキシメチレンホモポリマーまたはコポリマーと、

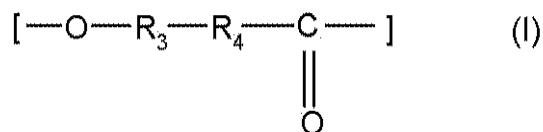
B₂) 2~60質量%の少なくとも一種の、ポリ-1,3-ジオキソランとポリ-1,3-ジオキサン、ポリ-1,3-ジオキセパン、ポリテトラヒドロフラン、ポリp-ジオキサンノン、これらのコポリマーから選ばれるポリエーテルと、

B₃) 2~15質量%の、少なくとも一種の、以下のものから選ばれる脂肪族のポリエスチル：

式(I)の構造単位をもつポリヒドロキシアルカノエート：

【化1】

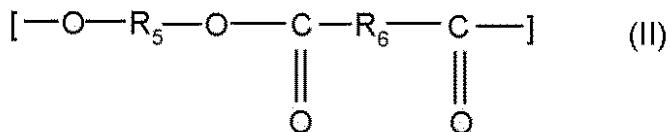
40



[式中、R₃は、-(CH_y(CH₂)_xCH₃)基(式中、xは0~2の整数であり、yは0~1の整数であり、R₄は(-CH₂-)_z基(式中、zは1~5の整数である)]；と

式(II)の構造単位をもつ重縮合物：と

【化2】

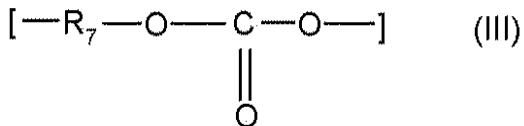


[式中、R₅は(-CH₂-)_m基(式中、mは2~4の整数であり)、R₆は(-CH₂-)_m基(式中、mは2~4の整数である)]；と

一般式(II)の構造単位をもつポリアルキレンカーボネート：

【化3】

10



[式中、R₇は(C₁-C₆)-アルキレン基である；と
これらの立体異性体やコポリマー

(ただし、成分B₁)とB₂)とB₃)の合計が100質量%である)を含むものを提供する。

【0036】

20

成分B₁)の比率は、バインダーB)の総質量に対して好ましくは50~90質量%であり、より好ましくは50~80質量%である。

【0037】

成分B₂)の比率は、バインダーB)の総質量に対して好ましくは5~50質量%であり、より好ましくは15~45質量%である。

【0038】

成分B₃)の比率は、バインダーB)の総質量に対して好ましくは3~12質量%であり、より好ましくは4~10質量%である。

【0039】

成分B₁)のポリオキシメチレンホモポリマーまたはコポリマー(POM)は、公知であり市販されている。これらのホモポリマーは通常、好ましくは適当な触媒の存在下で、

ホルムアルデヒドまたはトリオキサンを重合して製造される、本発明で好ましいポリオキシメチレンコポリマーは、同様に、トリオキサンや他の環状または線状のフタルマール、

または他のホルムアルデヒド源を、主モノマーとして含む。この「主モノマー」は、モノマーの総質量(即ち、主モノマーとコモノマーの合計)中のこのモノマーの比率が、モノマーの総質量中のコモノマーに比率より大きいことを意味する。極めて一般的には、このようなPOMポリマーは、メインポリマー鎖中に少なくとも50モル%の繰り返し-CH₂O-単位をもつ。適当なポリオキシメチレンコポリマーは、EPA0446708

(page 3, line 39 to page 4, line 31)に記載されている。ポリアセタールは市販されており、例えば、BASFからウルトラフォームR

というブランド名で、ティコナからホスタフォームRというブランド名で販売されている。

。

【0040】

30

適当な成分B₂)は、ポリ-1,3-ジオキソランとポリ-1,3-ジオキサン、ポリ-1,3-ジオキセパン、ポリテトラヒドロフラン、ポリ-p-ジオキサン、これらの

コポリマーから選ばれるポリエーテルである。成分B₂)は、酸触媒下で少なくとも部分的に分解される。ポリエーテルB₂)の平均分子量(質量平均)は、好ましくは600~

100000g/molであり、特に2000~60000g/molである。

【0041】

40

上記のポリエーテルB₂)中では、ポリ-1,3-ジオキソランとポリ-1,3-ジオ

50

キセパンとポリテトラヒドロフランが好ましい。

【0042】

これらの生成物は市販されているか、容易に製造可能である。ポリテトラヒドロフランは、BASFからポリTHFRというブランド名で購入可能である。ポリ-p-ジオキサンは、エボニックからレソマーRというブランド名で入手可能である。

【0043】

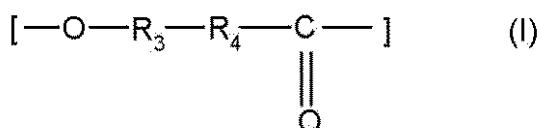
これらの製造方法、特に1,3-ジオキセパン系と1,3-ジオキサン系、1,3-ジオキソラン系のポリエーテルの製造方法は、上述のポリアセタールの製造方法と同様に進行し、当業界の熟練者には公知であり、さらに詳細に説明しない。異なるポリエーテル及び/又は異なる分子量のポリエーテルの混合物を使用することもできる。

10

【0044】

適当な成分B₃)は、原則としてすべての脂肪族ポリエステルである。特に好適なのは、式(I)の構造単位を含むポリヒドロキシアルカノエート:

【化4】



[式中、R₃は、-(CH)_y(CH₂)_xCH₃基(式中、xは0~2の整数であり、yは0~1の整数であり、R₄は(-CH₂-)_z基(式中、zは1~5の整数である)]と、これらの混合物、これらの立体異性体、これらのコポリマーである。

20

【0045】

これらのポリヒドロキシアルカノエートの例は、ポリグリコリドとポリラクチド、ポリ-4-ヒドロキシブタノエート、ポリ-3-ヒドロキシブタノエート、ポリ-3-ヒドロキシバレート、ポリ-3-ヒドロキシヘキサノエート、ポリカプロラクトンである。

【0046】

これらのコポリマーの例は、(L,D)-ポリラクチドのコポリエステル、上記のヒドロキシブタノエートと3-ヒドロキシバレートまたは3-ヒドロキシヘキサノエートのコポリエステル、またはポリグリコリドとポリラクチドとポリカプロラクトンのコポリエステルである。ポリグリコリドは、例えばクレハからクレダックスRというブランド名で販売されている；いろいろなLD比のポリラクチドが、ネイチャーワークスからインジオRというブランド名で供給されている。いろいろなグリコライドと、L-およびD-ラクチドとカプロラクトンのコポリマーが、エボニックからレソマーRというブランド名で供給されている。ポリカプロラクトンは、ペルストープからCAPARというブランド名で入手可能である。

30

【0047】

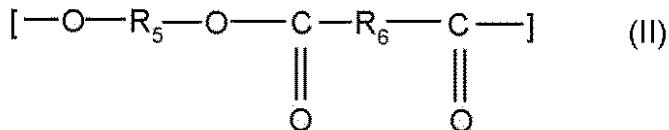
ポリ-3-ヒドロキシブチラート-コ-4-ヒドロキシブチラートは、特にメタボリックスから知られている。これらは、ミレルRという商品名で販売されている。ポリ-3-ヒドロキシブチラート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエートは、P&Gまたはカネカから知られている。ポリ-3-ヒドロキシブチラートは、例えば、PHBインダストリアルから、バイオサイクルRというブランド名で、チアナンからエンマットRという名称で販売されている。

40

【0048】

他の好適な脂肪族ポリエステルは、式(II)の構造単位を含むジカルボン酸とジオールの重縮合物：

【化5】



[式中、 R_5 は $(-CH_2-)_m$ 基 (式中、 m は 2 ~ 4 の整数であり) であり、 R_6 は $(-CH_2-)_m$ 基 (式中、 m は 2 ~ 4 の整数である)] ; とこれらの混合物とこれらのコポリマーである。

【0049】

これらの重縮合物の例は、ポリエチレンマロネートとポリブチレンマロネート、ポリエチレンサクシネートとポリブチレンサクシネート、ポリエチレングルタレートとポリブチレングルタレート、ポリエチレンアジペートとポリブチレンアジペートである。

10

【0050】

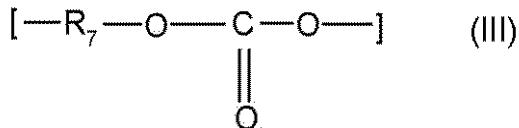
適当なポリブチレンサクシネートとポリブチレンサクシネート - コ - アジペートは、例えば昭和電工からビオノーレRというブランド名で販売されている。ポリエチレンサクシネートとポリエチレンサクシネート - コ - アジペートは、日本触媒からルナーサERというブランド名で供給されている。

【0051】

他の適当なポリエステルは、一般式 (II) の構造単位をもつ脂肪族ポリアルキレンカーボネート :

20

【化6】



[式中、 R_7 は (C_1-C_6) - アルキレン基である] と、これらの混合物、これらのコポリマーである。

【0052】

このようなポリアルキレンカーボネートの例は、ポリエチレンカーボネートとポリブロピレンカーボネートである。適当なポリエチレンカーボネートとポリブロピレンカーボネートが、例えばマテリアルズ社から QPACR というブランド名で供給されている。

30

【0053】

一般的にこれらの脂肪族ポリエステル B₃ の分子量 (質量平均) は 2000 ~ 1000000 であり、好ましくは 20000 ~ 100000 である。

【0054】

これらのポリエステル B₃ は、好ましくは、ポリ - (C₂ - C₄) - アルキレンカーボネートとポリ (C₂ - C₄) - アルキレンサクシネート、ポリラクチド、ポリカプロラクトン and ポリヒドロキシ - ブタノエートから選ばれる。

40

【0055】

本発明のある好ましい実施様態では、

B₁) 50 ~ 90 質量% の少なくとも一種のポリオキシメチレンホモポリマーまたはコポリマーと;

B₂) 5 ~ 50 質量% の、ポリ - 1,3 - ジオキソランとポリ - 1,3 - ジオキセパン、ポリテトラヒドロフラン、これらのコポリマーから選ばれる少なくとも一種のポリエーテルと

B₃) 3 ~ 15 質量% の少なくとも一種の、ポリ - (C₂ - C₄) - アルキレンカーボネートとポリ - (C₂ - C₄) - アルキレンサクシネート、ポリラクチド、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブタノエート、これらの立体異性体とコポリマーから選ばれる脂

50

脂肪族ポリエステル：

(なお、成分B₁)とB₂)とB₃)の総質量が100質量%である)を含むセラミック
製または金属製の成型物の製造用のバインダーBが提供される。

【0056】

本発明はまた、金属製またはセラミック製成型物の製造用の熱可塑性組成物であって、
A) 40~65体積%の少なくとも一種の無機の焼結性粉末Aと、
B) 35~60体積%の、以下のものの混合物：

B₁) 40~95質量%の少なくとも一種のポリオキシメチレンホモポリマーまたはコ
ポリマーと、

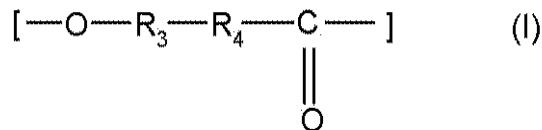
B₂) 2~60質量%の、

ポリプロピレンオキシドとポリ-1,3-ジオキソラン、ポリ-1,3-ジオキサン、
ポリ-1,3-ジオキセパン、ポリテトラヒドロフラン、ポリp-ジオキサン、これらの
コポリマーから選ばれる少なくとも一種のポリエーテルと

B₃) 2~15質量%の、以下のものから選ばれる少なくとも一種の脂肪族のポリエス
テル：

式(I)の構造単位をもつポリヒドロキシアルカノエート：

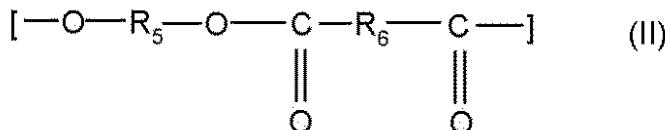
【化7】



[式中、R₃は、-(CH)_y(CH₂)_xCH₃基(式中、xは0~2の整数であり、
yは0~1の整数であり、R₄は(-CH₂-)_z基(式中、zは1~5の整数である)
]；

式(II)の構造単位をもつ重縮合物

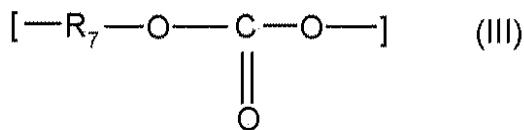
【化8】



[式中、R₅は(-CH₂-)_m基(式中、mは2~4の整数であり)、R₆は
(-CH₂-)_m基(式中、mは2~4の整数である)；と

一般式(III)の構造単位をもつポリアルキレンカーボネート：

【化9】



[式中、R⁷は(C₁-C₆)-アルキレン基である]と
これらの立体異性体やコポリマー；

C) 0~5体積%の分散助剤、

なお、成分B₁)とB₂)とB₃)の総質量が100質量%である)を含むものを提供
する。

【0057】

この無機焼結性粉末Aは、すべての既知の適当な無機焼結性粉末から選ぶことができる
。金属粉や金属合金粉、金属カルボニル粉末、セラミック粉、これらの混合物から選ばれ

10

20

30

40

50

ることが好ましい。

【0058】

粉末状で存在可能な金属の例には、アルミニウムと鉄（特に、鉄カルボニル粉）、クロム、コバルト、銅、ニッケル、ケイ素、チタン、タングステンが含まれる。粉末状金属合金の例には、高合金または低合金スチールと、アルミニウム、鉄、チタン、銅、ニッケル、タングステンまたはコバルト系の金属合金が含まれる。これらには、加工済みの合金の粉末（例えば、IN713C、GMR235、IN100などの超合金）や、主成分がNd-Fe-BとSm-Coである磁石技術で既知の合金、これら個々の合金成分の混合粉末などが含まれる。これらの金属粉や金属合金粉、金属カルボニル粉末も混合物で使用できる。

10

【0059】

適当な無機粉末はまた、酸化物系セラミック粉（例えば、Al₂O₃、ZrO₂、Y₂O₃）、非酸化物系セラミック粉（例えば、SiC、Si₃N₄）、より複合な酸化物粉末（例えば、NiZnFe₂O₄）、無機顔料（例えばCoAl₂O₄）である。

【0060】

上記の粉末の粒径は好ましくは0.1～50μmであり、より好ましくは0.3～30μmである。これらの金属粉や金属合金粉、金属カルボニル粉末、セラミック粉は混合物で、例えば硬質金属（例えば、WC/Co）の製造に使用できる。

【0061】

成分C）として存在するいずれの分散助剤も、既知の分散助剤から選ばれる。例は、平均分子量が200～600のオリゴマー状ポリエチレンオキシド、ステアリン酸、ステアラミド、ヒドロキシステアリン酸、脂肪アルコール、脂肪アルコールスルホネート、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマー、ポリイソブチレンである。この分散助剤を成分A）とB）とC）に対して1～5体積%の量で使用することが特に好ましい。

20

【0062】

また、これらの熱可塑性組成物は、成型中の混合物の流動学的性質に良い影響を与える通常の添加物と加工助剤を含むことができる。

【0063】

本発明の熱可塑性組成物は、粉末A）から金属製またはセラミック製成型物を製造するのに使用できる。

30

【0064】

したがって本発明また、本発明の熱可塑性組成物から射出成型、押出成型または圧縮により成型物を与え、バインダーを除き、焼結し、その際、以下の方法の一つにより成型物からバインダーを除く金属製またはセラミック製成型物の製造方法に関する。

【0065】

・以下の工程からなる方法1：

1a) 酸触媒により成型物から成分B₁とB₂をバインダー除去する工程と、
1b) 続く200～600で、成分B₃と、存在するならCを熱的にバインダーを除去する工程、

40

または

・以下の工程からなる方法2：

2a) 少なくとも50質量%のバインダー成分B₂）とB₃）と、存在するならバインダー成分C）を成型物から成分B₁）が不溶性である溶媒で抽出する工程、

2b) 乾燥によりこの成型物から溶媒を除去する工程、

2c) 続く、この成型物から酸素系雰囲気下で140～200で熱的に成分B₁）を少なとも部分的にバインダー除去する工程、

2d) 任意の200～600で、成分B₁）とB₂）とB₃）及び/又はC）の残存するいずれか残存量のバインダーを熱的に除去する工程、

または

50

・以下の工程からなる方法3：

3 a) 成型物からバインダー成分B₂)とB₃)の、存在するならバインダー成分C)を、成分B₁)が不溶性である溶媒により少なくとも部分的に抽出する工程、

3 b) 乾燥によりこの成型物から溶媒を除く工程、

3 c) 続く成型物から成分B₁)と残存量の成分B₂)を少なくとも部分的に酸触媒でバインダー除去する工程、

3 d) 任意の200～600でいずれか残存量の残留成分B₁)とB₂)とB₃)及び/又はC)を熱的にバインダー除去する工程。

【0066】

本発明の方法で用いられる本発明の熱可塑性組成物は、通常の方法により混練機または押出機中で150～200の温度で製造できる(EP-A0413231参照)。

【0067】

この組成物を冷却した後、これを粒状化できる。ある好ましい実施様態では、この成型用熱可塑性組成物が、成分B)を溶融して成分A)と必要ならC)中で混合して製造できる。例えば、成分B)を二軸押出機中で、好ましくは150～220の温度、特に170～200の温度で溶融できる。次いで、成分B)の溶融流体中に、所要量の成分A)を同じ範囲内の温度で投入する。成分A)が表面に分散助剤C)を含むことが好ましい。しかしながら、この熱可塑性組成物は、成分A)存在下で成分B)とC)を150～220の温度で溶融して製造できる。

【0068】

射出成型で熱可塑性成型組成物を成型するために、通常のスクリュー・ピストン型射出成形機を使用することができる。この成型は、一般的には175～200の温度、3000～20000kPaの圧力で、温度が60～140の金型中で実施される。

【0069】

本発明の方法の工程1a)と3c)での触媒的バインダー除去は、好ましくは80～180の範囲の温度で、好ましくは0.1～24時間、より好ましくは0.5～12時間、この成型物を酸処理して行われる。必要な処理時間は、処理温度と処理雰囲気中の酸の濃度と種類、また成型物の大きさや粉末Aの粒径に依存する。通常の条件下での酸濃度は、雰囲気ガス(通常は、窒素)中で約4～5体積%である。

【0070】

本発明の方法の工程1a)と3c)での酸触媒バインダー除去に適当な酸は、例えば、室温でもともとガス状の無機酸であるか、処理温度で少なくとも気化できるものである。例えば、ハロ酸と硝酸である。適当な有機酸は、ギ酸、酢酸、シウ酸またはトリフルオロ酢酸である。他の適当な酸は、BF₃またはその有機エーテルへの付加物である。

【0071】

上記の酸に、通常のキャリアガス(不活性ガス、例えば窒素)を使用する場合、このガスを酸の中を通過させて、ここに酸を含ませておく。次いで、このように酸を含むキャリアガスを、酸の凝縮を防ぐため作成時の温度より適度に高い処理温度に加熱する。これらの酸は炉内空間中で気化でき、炉雰囲気の渦流により炉内空間中で速やかに分布される。

【0072】

この酸は、計量装置を経由してこのバインダー除去炉に入り、平坦な皿内で気化し、炉雰囲気の循環で均一に分布されることが好ましい。

【0073】

本発明の方法の工程1a)と3c)の酸処理は、EP-A0413231に記載の原理で作動する通常の設備中で実施できる。

【0074】

本発明の方法の工程1a)と3c)に記載の触媒的バインダー除去は、特に反応性及び/又は易酸化性の焼結性粉末Aを含む成型組成物を使用する場合、室温で固体であり、より高温で昇華または溶融して気化する酸、特に昇華温度または融点を80～200の範囲に持つ酸を用いて行うことが好ましい。シウ酸が好ましく、無水シウ酸またはシ

10

20

30

40

50

ウ酸二水和物がより好ましい。無水シュウ酸のギ酸、酢酸またはこれらの混合物の溶液を使用することが特に好ましい。グリオキサル酸とマロン酸も好適である。他の酸には、ベンゼンスルホン酸やナフタレンスルホン酸、マレイン酸、またはこれらの混合物が含まれる。バインダー除去に上記の酸を単独で用いてもよいし、キャリアガス（例えば、空気、窒素または希ガス）とともに用いてもよい。

【0075】

後者の実施様態では、一般的には用いる酸が先ずバインダー除去温度で気相に変換され、残留バインダーB₁）に気相から作用し。冷却後バインダー除去装置の壁面に蒸着または固化する。続くバインダー除去運転で、これらは再び気相に変換される。つまり、この酸は、効果的に装置を離れることはない。

10

【0076】

計量投入を容易するために、室温で固体でより高温で昇華または気化する上述の酸を、極性溶媒（好ましくは沸点が200℃未満の溶媒）中の溶液の形で、使用することが適当であろう。このような極性溶媒で有用なものには、特にアセトンやジオキサン、エタノール、アセトニトリルが含まれ、特に有機酸（例えば、ギ酸及び／又は酢酸）が含まれる。

【0077】

室温で固体でより高温で昇華または気化する酸を用いる方法の変例では、本発明の方法の工程1a)と3c)での酸処理を100～160℃の範囲の温度で行うことが好ましい。

20

【0078】

無水シュウ酸は、好ましくは溶液として計量装置を経由してバインダー除去炉に送られ、気化し、炉霧囲気の循環で均一に分布させられることが好ましい。

【0079】

本発明の方法の工程1a)の触媒酸処理は、成型物中のバインダー成分B₁）とB₂）が少なくとも90質量%、好ましくは95質量%、より好ましくは98質量%まで除かれるまで行われることが好ましい。

【0080】

本発明の方法の工程3c)の触媒的バインダー除去は、成型物中のバインダー成分B₁）が、好ましくは少なくとも20%除かれるまで行われ、好ましくは50%、より好ましくは85%、最も好ましくは95%以上除かれるまで行われる。

30

【0081】

工程3c)では、触媒的にバインダー成分B₁）を部分的にのみ除くことが好ましいであろう。これは、バインダーが除かれた部品は通常、焼結のためにもう一つの炉に移動させられる必要があり、その際成型物の強度が不十分となるかもしれないためである。このような場合、このためにはバインダー成分B₁）の20～50%のみの除去が適当である。安定な残留残渣は次いで適当なサイクルで、熱的に焼結炉中で除くことができる。

【0082】

これが不必要的場合、工程3c)の目的は、バインダー成分B₁）の85質量%の除去、好ましくは95質量%以上の除去である必要がある。

40

【0083】

本発明の方法の工程2a)と3a)の成型物からのバインダー成分B₂）とB₃）、また存在するならバインダー成分C）の抽出において、溶媒は、上記成分の化学的性質に応じて選択される。適当な溶媒混合物を使うこともできる。

【0084】

好ましいバインダー成分B₂）と3）、また存在するならバインダー成分C）は、エーテルやエステル、アミドまたはケトンなどの非プロトン性有機溶媒（具体的には、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトンまたはアセトン）に溶解でき、またC₁～C₆アルコールなどのプロトン性有機溶媒（具体的には、エタノールやイソプロパノール）に溶解できる；ポリ-1,3-ジ

50

オキソランをさらに水中に溶解できる。

【0085】

水を溶媒として使用できることが特に好ましい、これは、水は不燃性で単純であり、環境的に望ましい取扱が可能なためである。

【0086】

水を溶媒として使用する場合、反応性及び/又は易酸化性の焼結性粉末Aに、通常の腐食防止剤を添加することが好ましく、例えば、例えばチマー&シュワルツから入手可能な変性ホスホネート、例えばアミノトリス(メチレンホスホン酸)、ヒドロキシエチルアミノジ(メチレンホスホン酸)またはホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸を添加することが好ましい。

10

【0087】

例外的に反応性の強い焼結性粉末Aは、非プロトン性有機溶媒で、例えばテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、または好ましくはアセトンで処理することが好ましい。

【0088】

本発明の方法の工程2a)と3a)による成型物の溶媒処理は、例えばDE-A4337129に記載のように、潤滑剤で汚染された処理工作物の洗浄用溶媒のクローズド溶媒回路をもつ従来の装置で実施可能である。溶解プロセスを加速するため、工程2a)と3a)を細孔で120の高温で行なうことが好ましく、工程2a)と3a)を溶媒の沸点で還流下で行なうことがより好ましい。

20

【0089】

本発明の方法の工程2a)と3a)用に残留バインダーとして用いられるバインダー成分B₁) - ポリオキシメチレンホモポリマーとコポリマー(POM) - は、ほぼすべての標準的な溶媒に120まで耐えることができ、120までの高温でも非常に高強度を保証する。

【0090】

本発明の方法の工程2a)と3a)で、抽出中に、成型物中のこの可溶性バインダー成分B₂)とB₃)、また存在するならバインダー成分C)とこの溶媒の間に大きな濃度差があることが望ましい。この大きな濃度差は、使用溶媒を何度もフレッシュな溶媒で交換して及び/又は溶解抽出液を抽出材料の表面から、速やかに例えば循環により取り除いて作ることができる。

30

【0091】

バインダー成分B₂)及び/又はB₃)と、存在するならバインダー成分C)が、部分的にのみ選択された溶媒に可溶で、工程2a)と3a)の予備溶媒バインダー除去で部分的にのみ除去可能であるかもしれないし、これが望ましかもしれない。上記のバインダー成分を部分的に除去することは、続く熱的または触媒的なバインダー除去中の取扱いの際の成型物の強度に有益であろう。

【0092】

あるいは、成分B₁)の不完全な除去で、工程2c)での熱的なバインダー除去または工程3c)での触媒的バインダー除去の際に、焼結炉中の変換に望ましい残留バインダー機能が発揮されるかもしれない。

40

【0093】

成分B₂)及び/又はB₃)と同様に、成分C)が同様に同一溶媒に可溶であってもよく、またこれが一般的には好ましい。

【0094】

本発明の方法の工程2a)と3a)における溶媒処理は、バインダー成分B₂)とB₃)とC)が成型物から少なくとも50質量%が除かれるまで、好ましくは70質量%、より好ましくは80質量%が除かれるまで行なうことが好ましい。この状態は通常4~40時間後に達成される。必要な処理時間は、処理温度により決まり、また溶媒がバインダー成分B₂)とB₃)とC)にどれほど適しているか、バインダー成分B₂)とB₃)とC)

50

の分子量、また成型物の寸法により決まる。

【0095】

工程2a)と3a)での抽出の後で、この多孔性で溶媒で飽和した緑色部品を乾燥させる必要がある。この成型物を、本発明の方法の工程2b)と3b)に記載のように従来の方法で乾燥させることができが好ましく、例えば真空乾燥炉、加熱キャビネットまたは循環炉を使用して乾燥させることができが好ましい。

【0096】

しかしながらこの乾燥を本発明の方法の工程2b)と3b)と一体化することも好ましい。この場合、乾燥と工程2c)と3c)の成分B₁)の熱的または触媒的バインダー除去と、同一装置で、例えば循環炉で行って、褐色部材の輸送の必要がなくなるようにしてもよい。

10

【0097】

別工程2b)の3b)でこの溶媒を除くことができが好ましい。この場合、乾燥温度は溶媒の沸点から決められるが、突然乾燥や過剰に速い乾燥運転とその結果としての緑色部品の品質への悪影響のリスクを避けるためには、やや低いレベルに設定することが好ましい。通常本発明の方法の工程2b)と3b)の乾燥は、0.5~8時間以内に完了する。

【0098】

本発明の方法では成分B₁)の酸化的熱的バインダー除去2c)が炉システム内で行われ、ここで、この成型物が、酸素系雰囲気中で特定期間、140~200の範囲の適当な温度に暴露される。この炉の構造と材料は、炉全体の温度がどこでも同じとなり、バインダー除去対象の成型物への良い伝熱が達成されていることを保証する必要がある。特に分解生成物の凝縮を防ぐために、この炉システム内部に冷たい場所がないようにする必要がある。酸素系雰囲気は、不活性ガス(例えば、窒素またはアルゴン)と1~100体積%の酸素とからなる混合ガスをさすものであり、好ましくは空気である。バッチ炉の場合には、先行技術は、全ての成型物を全く実質的に同じ熱的条件に曝すことのできる、炉雰囲気の均一分布と渦流を保証する内部装置または循環装置を開示している。

20

【0099】

一つの好ましい炉は、通常の熱処理用循環炉である。特に比較的に高い炉負荷量の場合、例えば、空気/ホルムアルデヒド混合物は引火性であるため、ホルムアルデヒド分解生成物を十分に希釈(<4体積%)して炉を安全な運転状態に維持するためには、ガスの渦流だけでなくフレッシュなガスの十分な供給も必要がある(少なくとも10回の交換)。

30

【0100】

本発明の方法の工程2c)の酸化的熱的な残留バインダー除去は、バインダー成分B₁)が成型物から少なくとも20質量%助供されるまで、好ましくは50質量%、より好ましくは85質量%除去されるまで行なうことが好ましい。

【0101】

存在するポリアセタールの全量を熱的に除かないことが望ましいだろう。これは、バインダー除去後の部品を通常焼結のためもう一つの炉に送る必要があり、その際の成型物強度が不十分なことがあるためである。このような場合、このためにはバインダー成分B₁)の最大量の20~50質量%のみの除去がより適当であろう。残留する安定な残渣は、次いで焼結炉中適当なサイクルで熱的に除くことができる。

40

【0102】

工程1a)の後に残存する残留バインダー量の成分B₃)を、工程1b)で徐々に加熱して除くことができるが、これは通常、焼結サイクルと一緒に行われる。工程2d)と3d)中で残存するいずれの残存量の成分B₁)とB₂)とB₃)及び/又はC)にも同じことが当てはまる。

【0103】

工程1b)と2d)と3d)の熱的残留バインダー除去または熱分解は、減圧下で、通常焼結炉中で実施でき、あるいは分解生成物を排出するキャリアガス中で実施できる。通常、金属粉に選ばれるキャリアガスは、不活性ガス例えば、窒素またはアルゴン)あるいは

50

は還元性ガス（例えば、水素）である。セラミック粉に選ばれるキャリアガスは、通常空気であるが、特に非酸化物セラミックの場合には不活性ガスである。またはこの熱的残留バインダー除去は減圧下で行われる。

【0104】

残留バインダーの分解温度範囲は、選択されたポリマーとまた雰囲気により決まるが、通常200～600の温度範囲である。この温度範囲内では、低加熱速度の5／分、好ましくは3／分、より好ましくは2／分が推奨される。ポリマーの分解速度が最大の温度では、0.25～4時間の、好ましくは0.5～1時間の保持ステージを採用することができる。このために、この特徴的な温度の上下の温度範囲を結合して、より高い加熱速度、例えば3～5／分を選択することができる。

10

【0105】

このように本発明の方法でバインダーが除かれた生成物を、通常の方法で600～2000の温度で焼結して金属製またはセラミック製成型物に変換することができる。残留バインダーがまったくない場合には、この焼結を200～600の温度範囲内で実施でき、必要ならより高い加熱熱速度の5～10／分で実施できる。

【0106】

本発明の成型組成物は広く使用可能で、いろいろな種類の成型物製造方法で適用できる。本発明の成型物は構造部品として使用できる。

【発明を実施するための形態】

【0107】

20

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

【0108】

以下の実施例では、試験組成物を円錐ミキサー中で均一化させ、190に加熱された試験室押出機でペレット化させた。実施例9のセラミック粉を含む試験組成物を、180に加熱されたシグマ混練機中で、混練時間を2時間として製造した。

【0109】

実施例1

成型組成物1は、以下の組成をしていた：

- 56.75体積%の、98質量%のカルボニル鉄粉末と2質量%のカルボニルニッケル粉(FN2)の混合物
 - 43.25体積%の、以下のものを含むバインダー：
 + 62質量%のポリオキシメチレンと2モル%の1,3-ジオキセパン
 + 29質量%のモル質量が28000のポリジオキソラン(PDL)、
 + 9質量%のモル質量が12000のポリラクチド(PLA)。

30

【0110】

成型組成物1中のバインダー成分B₁とB₂とB₃の質量比率は、以下の通りである：

B ₁	7.26質量%
B ₂	3.39質量%
B ₃	1.11質量%

【0111】

40

実施例2

成型組成物2は、以下の組成をしていた：

- 56.75体積%の、98質量%のカルボニル鉄粉末と2質量%のカルボニルニッケル粉(FN2)の混合物
 - 43.25体積%の、以下のものを含むバインダー：
 + 48質量%のポリオキシメチレンと2モル%の1,3-ジオキセパン
 + 43質量%のモル質量が28000のポリジオキソラン(PDL)、
 + 9質量%のモル質量が12000のポリラクチド(PLA)

【0112】

成型組成物2中のバインダー成分B₁とB₂とB₃の質量比率は、以下の通りである：

50

B ₁	5 . 6 2 質量 %
B ₂	5 . 0 5 質量 %
B ₃	1 . 0 8 質量 %

【0113】

実施例3

成型組成物3は、以下の組成をしていた：

- 56.75 体積%の、98 質量%のカルボニル鉄粉末と2 質量%のカルボニルニッケル粉(FN2)の混合物

- 43.25 体積%の、以下のものを含むバインダー：

+ 86 質量%のポリオキシメチレンと2モル%の1,3-ジオキセパン

10

+ 3 質量%のモル質量が2000のポリテトラヒドロフラン(PTHF)、

+ 11 質量%のモル質量が109000のポリブチレンサクシネート(PBS)

成型組成物3中のバインダー成分B₁とB₂とB₃の質量比率は以下の通りである：

【0114】

B ₁	10 . 17 質量 %
B ₂	0 . 36 質量 %
B ₃	1 . 32 質量 %

【0115】

実施例4

成型組成物4は、以下の組成をしていた：

20

- 56.75 体積%の、98 質量%のカルボニル鉄粉末と2 質量%のカルボニルニッケル粉(FN2)の混合物

- 43.25 体積%の、以下のものを含むバインダー：

+ 67 質量%のポリオキシメチレンと2モル%の1,3-ジオキセパン

+ 24 質量%のモル質量が12500のポリジオキソラン(PDL)

+ 9 質量%のモル質量が109000のポリブチレンサクシネート(PBS)

成型組成物4中のバインダー成分B₁とB₂とB₃の質量比率は以下の通りである：

B ₁	7 . 90 質量 %
B ₂	2 . 81 質量 %
B ₃	1 . 13 質量 %

30

【0116】

実施例5

成型組成物5は、以下の組成をしていた：

- 56.75 体積%の、98 質量%のカルボニル鉄粉末と2 質量%のカルボニルニッケル粉(FN2)の混合物

- 43.25 体積%の、以下のものを含むバインダー：

+ 68 質量%のポリオキシメチレンと2モル%の1,3-ジオキセパン

+ 24 質量%のモル質量が28000のポリジオキソラン(PDL)、

+ 8 質量%のモル質量が23600のポリカプロラクトン(PCL)。

【0117】

40

成型組成物5中のバインダー成分B₁とB₂とB₃の質量比率は以下の通りである：

B ₁	7 . 91 質量 %
B ₂	2 . 81 質量 %
B ₃	0 . 99 質量 %

【0118】

実施例6

成型組成物6は、以下の組成をしていた：

- 56.75 体積%の、98 質量%のカルボニル鉄粉末と2 質量%のカルボニルニッケル粉(FN2)の混合物

- 43.25 体積%の、以下のものを含むバインダー：

50

- + 7.9 質量%のポリオキシメチレンと2モル%の1,3-ジオキセパン
- + 1.6 質量%のモル質量が33000のポリジオキセパン(PDP)
- + 5 質量%のモル質量が840000mのポリ-3-ヒドロキシブチラート-コ-3-ヒドロキシバレラート(PH BV)

【0119】

成型組成物6中のバインダー成分B₁とB₂とB₃の質量比率は以下の通りである：

B ₁	9.08 質量%
B ₂	1.90 質量%
B ₃	0.55 質量%

【0120】

10

実施例7

成型組成物7は、以下の組成をしていた：

- 56.75 体積%の、9.8 質量%のカルボニル鉄粉末と2 質量%のカルボニルニッケル粉(FN2)の混合物

- 43.25 体積%の、以下のものを含むバインダー：
- + 6.9 質量%のポリオキシメチレンと2モル%の1,3-ジオキセパン
- + 2.9 質量%のモル質量が28000のポリジオキソラン(PDL)、
- + 2.4 質量%のモル質量が89000のポリプロピレンカーボネート(PPC)

【0121】

成型組成物7中のバインダー成分B₁とB₂とB₃の質量比率は以下の通りである：

20

B ₁	8.14 質量%
B ₂	3.41 質量%
B ₃	0.29 質量%

【0122】

実施例8

成型組成物8は、以下の組成をしていた：

- 6.4 体積%の、平均粒径が10 μmの組成物316L(DIN 1.4404)の金属粉

- 3.6 体積%の、以下のものを含むバインダー：
- + 6.2 質量%の、ポリオキシメチレンと2モル%の1,3-ジオキセパン
- + 2.9 質量%のモル質量が28000のポリジオキソラン(PDL)、
- + 9 質量%のモル質量が120000のポリラクチド(PLA)

30

【0123】

成型組成物8中のバインダー成分B₁とB₂とB₃の質量比率は以下の通りである：

B ₁	5.31 質量%
B ₂	2.43 質量%
B ₃	0.80 質量%

【0124】

実施例9

成型組成物9は、以下の組成をしていた：

40

- 4.7 体積%の、平均粒径が0.3 μmである、組成がZrO₂-5 質量%のY₂O₃(TZP)であるセラミック粉
- 5.1 体積%の、以下のものを含むバインダー：
- + 7.9 質量%のポリオキシメチレンと2モル%の1,3-ジオキセパン
- + 1.9 質量%のモル質量が12500のポリジオキセパン(PDP)
- + 2 質量%のモル質量が109000のポリブチレンサクシネート(PBS)
- 2 体積%の分散剤C、モル質量が600のエトキシ化脂肪アルコール

【0125】

成型組成物9中のバインダー成分B₁とB₂とB₃の質量比率は以下の通りである：

B ₁	13.56 質量%
----------------	-----------

50

B₂ 3.30 質量 %
 B₃ 0.41 質量 %
 C 1.70 質量 %

【0126】

実部品での射出成型試験

試験組成物の一般的な適性試験を位置 1 の 2 個のフィルムゲートを使って射出成型により製造した複雑で重い部品を使って実施した (図 1 : 上、立面図、下、部品の上面図)。

【0127】

部品の長さは 100 mm であり、実施例 1 ~ 7 で得られた焼結部品の質量は約 34 g 10 あり、実施例 8 では約 40 g、実施 9 では約 26 g であった。

【0128】

この部品の自重がバインダー除去後の平均より大きな強度を要求するため、これらの試験結果が実使用に利用できるようになっている。

【0129】

射出成形機での加工試験

これらの試験組成物を、190 の上記射出成形機のバレル中で溶融させた。この射出金型を 135 に加熱した。一般に、所要射出圧力は約 1500 ~ 1800 bar であり、POM 系射出成形組成物に対する通常の値であった。

【0130】

これらの試験組成物では、離型前に必要とする冷却時間が異なっていた。高比率 (30 % 以上) の成分 B₂ を含む試験組成物は幾分柔らかく、緑色部品を無傷で離型できるようになるにはより長い冷却時間を必要とした。この緑色部品はまた、表面にやや高レベルの条痕を示した。

【0131】

全ての試験組成物を、通常の方法で加工した。高い PDL 含量の試験組成物 2 のみを、低圧力の 600 bar で加工した。また溶融温度と金型温度を約 10 下げる必要があった。

【0132】

バインダー除去と焼結の試験

方法 1 : 触媒的および熱的なバインダー除去

第一の触媒的酸バインダー除去は、実施例 1 ~ 9 の部品を用いて、110 の 501 試験炉で行った。5001 / h の窒素バージで不活性化させた。1 時間後、5001 / h の窒素でバージされ気化されているこの炉に 30 ml / h の HNO₃ を投入した。

【0133】

このようにして実施例 1 ~ 9 の緑色部品を、触媒的バインダー除去にかけた。6 時間バインダー除去を行って、触媒的に分解可能なバインダー成分 (B₁ + B₂) を、全成分から少なくとも 90 % 除去した (表 1)。

【0134】

【表1】

表1 酸触媒でのバインダー除去の影響

実施例	触媒的質量減少%	減量(%) (B ₁ + B ₂)
1) FN2 - 29 PDL - 9 PLA	10.38	97.6
2) FN2 - 43 PDL - 9 PLA	10.38	97.3
3) FN2 - 3 PTHF - 11 PBS	9.58	94.2
4) FN2 - 24 PDL - 9 PBS	9.78	91.3
5) FN2 - 24 PDL - 8 PCL	9.95	92.8
6) FN2 - 16 PDP - 5 PHBV	10.45	95.2
7) FN2 - 29 PDL - 2.4 PPC	11.46	99.2
8) 316L - 29 PDL - 9 PLA	7.71	99.6
9) TZP - 19 PDP - 2 PBS	16.44	97.5

【0135】

実施例1～7～バインダー除去後に得られた粉末成型物から、室温～600の温度で301のモリブデンライニングとモリブデン焼結部品からなる焼結炉中でまず脱バインダーさせ、次いで、より高温の最大1280で品質4.8の窒素下にて焼結曲線は次の通りであった。

【0136】

- 室温から600、5／分
- 600での保持時間：1時間
- 600から1280、5／分
- 1280での保持時間：1時間
- 冷却、5／分で1000へ
- 炉から排出、自然冷却

【0137】

この焼結プログラムで、実施例1～7の成型組成物のほぼすべてで、少なくとも7.59g/cm³と好ましい焼結密度をもつ無傷の焼結部品を得ることができた（表2参照）。

【0138】

このような条件下では、実施例4の成型組成物だけは、焼結密度が7.42g/cm³と低かった。室温～600の範囲と低い加熱速度の3／分で、この成型組成物が好ましい密度である7.61g/cm³を達成することができた。この発見は、方法1に記載のPOMの触媒的バインダー除去での好ましい下限である90%を支持するものである。これは、低い加熱速度は焼結炉の能力に悪影響を与え、プロセスの経済性に悪影響を与えるためである。

【0139】

本発明の方法で得られた実施例8の成型物を、品質4.8の水素下で同じ焼結炉中で焼結した。

【0140】

焼結曲線は次の通りである。

【0141】

- 室温から600、5／分
- 600での保持時間：1時間
- 600から1380、5／分
- 1380での保持時間：1時間
- 冷却、5／分で1000へ
- 炉から排出し、自然冷却。

【0142】

10

20

30

40

50

ここでも、無傷の焼結部品を得ることができた。この焼結部品は、好ましい焼結密度である 7.89 g/cm^3 を示した。

【0143】

触媒的バインダー除去後に得られた実施例9の粉末成型物を、大気下で市販のセラミック焼結炉中で以下のプログラムで焼結した。

【0144】

- 室温から 270 、 3 / 分
- 270 での保持時間： 1 時間
- 270 から 1500 、 3 / 分。
- 1500 での保持時間： 1 時間
- 冷却、 5 / 分で 1000 へ
- 炉から排出し、自然冷却。

10

【0145】

得られた焼結部品は無傷で欠陥がなく、好ましい焼結密度である 6.05 g/cm^3 を示した。

【0146】

【表2】

表2 热的にバインダー除去された焼結成型物の焼結密度

実施例	焼結密度 (g/cm ³)
1) FN2 - 29 PDL - 9 PLA	7.63
2) FN2 - 43 PDL - 9 PLA	7.62
3) FN2 - 3 PTHF - 11 PBS	7.59
4) FN2 - 24 PDL - 9 PBS	7.42 (7.61)
5) FN2 - 24 PDL - 8 PCL	7.59
6) FN2 - 16 PDP - 5 PHBV	7.60
7) FN2 - 29 PDL - 2.4 PPC	7.63
8) 316L - 29 PDL - 9 PLA	7.89
9) TZP - 19 PDP - 2 PBS	6.05

20

【0147】

30

方法2：溶媒バインダー除去 + 热的なバインダー除去

これらの試験組成物から製造された緑色部品を溶媒中で前処理し、次いでこの成型物を乾燥し、残留バインダーを热的に除き、成型物を焼結した。

【0148】

この溶媒バインダー除去には、還流下で 24 時間、緑色部品を、攪拌された 3 つ口フラスコ中で沸騰溶媒（アセトンとエタノール、水、クロロホルムを用いた）で処理した。実施例8のみは、水でのバインダー除去に 48 時間の処理が必要であった。強制空気炉中で溶媒の沸点で 4 時間乾燥した後で質量減少を測定した。

【0149】

【表3】

表3 溶媒バインダー除去の効果

実施例	溶媒	質量減少% (24時間)	減量% (B ₂ + B ₃)
1) FN2 - 29 PDL - 9 PLA	アセトン	3.67	81.5
	エタノール	3.43	76.2
2) FN2 - 43 PDL - 9 PLA	アセトン	5.25	85.6
3) FN2 - 3 PTHF - 11 PBS	クロロホルム	1.32	78.6
4) FN2 - 24 PDL - 9 PBS	アセトン	2.36	59.9
5) FN2 - 24 PDL - 8 PCL	アセトン	3.47	91.3
6) FN2 - 16 PDP - 5 PHBV	アセトン	1.60	65.3
7) FN2 - 29 PDL - 2.4 PPC	アセトン	3.27	88.4
8) 316L - 29 PDL - 9 PLA	アセトン	2.67	82.7
	水 48時間	2.33	72.1
9) TZP - 19 PDP - 2 PBS	アセトン	4.30	79.5*

* (B₂ + B₃ + C)に対する%

【0150】

実施例1と8からの緑色部品は、溶媒の選択（アセトン、エタノールまたは水）が、バインダー成分B₃が溶解するかどうか、どの程度溶解するかを決定する一つの因子であることを示す。

【0151】

実施例8は、ポリ-1,3-ジオキソランを成分B₂とする水での溶媒バインダー除去を示す。このバインダー除去の速度は半分であるが、これ以外は申し分なく進行する。

【0152】

次いで、これらの成型物を大気下で、更なる熱的バインダー除去にかけた。この熱的バインダー除去を、501の気密炉中で、5001/hの空気ページによる空気循環で行った。これらの成型物を165に加熱された炉中で12時間処理した。次いでこれらの成型物を取り出し、質量減少を測定した（表4）。

【0153】

【表4】

表4 热的バインダー除去の効果

実施例	溶媒	熱的質量減少%
1) FN2 - 29 PDL - 9 PLA	アセトン	7.50
	エタノール	7.42
2) FN2 - 43 PDL - 9 PLA	アセトン	5.96
3) FN2 - 3 PTHF - 11 PBS	クロロホルム	10.04
4) FN2 - 24 PDL - 9 PBS	アセトン	3.04 ** (9.17)
5) FN2 - 24 PDL - 8 PCL	アセトン	7.79
6) FN2 - 16 PDP - 5 PHBV	アセトン	2.97 ** (9.02)
7) FN2 - 29 PDL - 2.4 PPC	アセトン	8.18
8) 316L - 29 PDL - 9 PLA	アセトン	5.45
	水 48時間	5.35
9) TZP - 19 PDP - 2 PBS	アセトン	12.14

** 成型物中に亀裂

【0154】

ほとんどの実施例で測定された質量減少は、バインダー成分B₁の含量と同じかやや

10

20

30

40

50

大きく、本発明の方法の有効性を示す。さらなる質量減少は、前の溶媒バインダー除去で溶解しなかったバインダー成分B₂)の残渣に由来するものであり、続く熱的バインダー除去で分解される。

【0155】

実施例4と6の部品は、亀裂または層剥離を示す。この質量減少は、成分B₁)の含量から期待される数値よりかなり小さい。工程2a)でのバインダー成分B₂)とB₃)の減少は、好みの70%より小さかった。しかしながら、より遅い段階的なプログラムでは、これらの成型物を無傷で熱的にバインダー除去できた。この目的のために、下のプログラムを用いた。

【0156】

ステージ	T ₁ []	T ₂ []	加熱速度 [/ h]	T ₂ での滞留時間 [h]
0	R T	130	300	1
1	130	140	10	6
2	140	150	10	16
3	150	160	10	1
4	160	170	10	1
5	170	170	-	5

【0157】

この加熱プログラムでは、無傷でバインダー除去された成型物が得られた。この質量減少を表3中で()中に示した。これより、工程2a)でバインダー成分B₂)とB₃)の少なくとも50%質量の減少が可能であった。

【0158】

しかしながら、より遅いプログラムは、経済性を低下させ、実際には成型物の構造と壁厚に応じて精密に調整、適正化する必要があり、よりコストが嵩み不便である。

【0159】

方法2の二段バインダー除去プロセスで処理された成型物を方法1に記載のようにして焼結した。より遅い加熱プログラムの実施例4と6の焼結部品を含め、これらの焼結部品は無傷で無欠陥であった(表5)。

【0160】

【表5】

表5 焼結成型物の焼結密度

実施例	溶媒	焼結密度(g/cm ³)
1) FN2 - 29 PDL - 9 PLA	アセトン	7.63
	エタノール	7.61
2) FN2 - 43 PDL - 9 PLA	アセトン	7.62
3) FN2 - 3.PTHF - 11 PBS	クロロホルム	7.63
4) FN2 - 24 PDL - 9 PBS	アセトン	- (7.60)
5) FN2 - 24 PDL - 8 PCL	アセトン	7.59
6) FN2 - 16 PDP - 5 PHBV	アセトン	- (7.59)
7) FN2 - 29 PDL - 2.4 PPC	アセトン	7.61
8) 316L - 29 PDL - 9 PLA	アセトン	7.94
	水 48時間	7.93
9) TZP - 19 PDP - 2 PBS	アセトン	6.06

【0161】

方法3：溶媒バインダー除去 + 触媒的バインダー除去

実施例1～9の成型組成物を、方法2と同じ溶媒を用いて溶媒バインダー除去を行った。

【0162】

次いでこれらの成型物を60度で乾燥させた。この乾燥と触媒的バインダー除去を、5001/hの窒素でバージされた501の気密循環炉中で行った。この触媒的バインダー除去を方法1と同様に行つた。その後、溶媒中で前もってバインダーが除かれたこれらの成型物を、強制空気炉中で溶媒の沸点で乾燥させ、方法1と同じ触媒的バインダー除去にかけた。この質量減少を、未処理成型物の質量と比較して測定した(表6)。

【0163】

【表6】

表6 溶媒バインダー除去と触媒バインダー除去の効果

実施例	触媒	質量減少% (24時間)	触媒的質量減少%
1) FN2-29 PDL-9 PLA	アセトン	3.67	7.58
	エタノール	3.43	7.56
2) FN2-43 PDL-9 PLA	アセトン	5.25	6.02
3) FN2-3 PTHF-11 PBS	クロロホルム	1.32	10.11
4) FN2-24 PDL-9 PBS	アセトン	2.36	7.56
5) FN2-24 PDL-8 PCL	アセトン	3.47	7.87
6) FN2-16 PDP-5 PHBV	アセトン	1.78	9.06
7) FN2-29 PDL-24 PPC	アセトン	3.27	8.29
8) 316L-29 PDL-9 PLA	アセトン	2.67	5.47
	水48時間	2.33	5.42
9) TZP-19 PDP-2 PBS	アセトン	4.30	13.14

10

【0164】

全ての実施例中で、触媒的バインダー除去後に測定した質量減少は、通常バインダー成分B₁)の含量のすぐ下か少し上であり、本発明のプロセスのこの方法有効性を示している。

【0165】

このさらなる質量減少もまた、前の溶媒バインダー除去中で溶解しなかったバインダー成分B₂)の残渣に由来するものであり、これも触媒的バインダー除去で分解される。

30

【0166】

方法3の二段除去プロセスで得られたすべての成型物を、方法1と同様に焼結した。これらの焼結部品は無傷で無欠陥であった(表7)。

【0167】

20

【表 7】

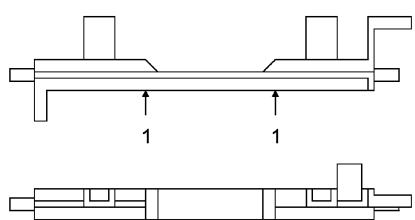
表 7 方法 3 で処理された成型物の焼結密度

実施例	溶媒	焼結密度 (g/cm ³)
1) FN2 - 29 PDL - 9 PLA	アセトン	7.62
	エタノール	7.62
2) FN2 - 43 PDL - 9 PLA	アセトン	7.62
3) FN2 - 3 PTHF - 11 PBS	クロロホルム	7.62
4) FN2 - 24 PDL - 9 PBS	アセトン	7.61
5) FN2 - 24 PDL - 8 PCL	アセトン	7.60
6) FN2 - 16 PDP - 5 PHBV	アセトン	7.60
7) FN2 - 29 PDL - 2.4.PPC	アセトン	7.62
8) 316L - 29 PDL - 9 PLA	アセトン	7.91
	水 48 時間	7.90
9) TZP - 19 PDP - 2 PBS	アセトン	6.06

10

【図 1】

Fig. 1



フロントページの続き

(72)発明者 ブレマッハー,マルティン
ドイツ、6 7 1 4 9 メッケンハイム、アウフ デア ヘーエ 5 6

(72)発明者 ヴォールフロム,ハンス
ドイツ、6 8 1 6 3 マンハイム ラントタイルシュトラーセ 4

(72)発明者 ノーエ,マリオ
ドイツ、6 7 2 5 9 ホイヒェルハイム、エックバッハリング 1 2

(72)発明者 ロース,ロベルト
ドイツ, 6 7 0 6 7 ルートヴィッヒスハーフェン、レーバッハヴェーク 1 8

審査官 立木 林

(56)参考文献 特表2 0 0 9 - 5 4 2 8 8 0 (JP, A)
特表2 0 0 3 - 5 3 1 2 9 3 (JP, A)
特表2 0 0 1 - 5 1 0 8 7 1 (JP, A)
特開2 0 0 8 - 2 2 2 5 3 5 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 4 B 3 5 / 6 3
B 2 2 F 3 / 0 2