

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5249213号  
(P5249213)

(45) 発行日 平成25年7月31日 (2013. 7. 31)

(24) 登録日 平成25年4月19日 (2013. 4. 19)

|                              |                  |
|------------------------------|------------------|
| (51) Int. Cl.                | F I              |
| <b>CO8L 59/00 (2006.01)</b>  | CO8L 59/00       |
| <b>CO8L 71/02 (2006.01)</b>  | CO8L 71/02       |
| <b>CO8L 23/00 (2006.01)</b>  | CO8L 23/00       |
| <b>CO4B 35/632 (2006.01)</b> | CO4B 35/00 1 O 8 |

請求項の数 10 (全 14 頁)

|               |                               |           |                               |
|---------------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2009-518858 (P2009-518858)  | (73) 特許権者 | 508020155                     |
| (86) (22) 出願日 | 平成19年7月5日 (2007. 7. 5)        |           | ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア          |
| (65) 公表番号     | 特表2009-542880 (P2009-542880A) |           | ア                             |
| (43) 公表日      | 平成21年12月3日 (2009. 12. 3)      |           | B A S F S E                   |
| (86) 国際出願番号   | PCT/EP2007/056857             |           | ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)  |
| (87) 国際公開番号   | W02008/006776                 |           | D-67056 Ludwigshafen, Germany |
| (87) 国際公開日    | 平成20年1月17日 (2008. 1. 17)      | (74) 代理人  | 100061815                     |
| 審査請求日         | 平成22年7月2日 (2010. 7. 2)        |           | 弁理士 矢野 敏雄                     |
| (31) 優先権主張番号  | 06117157.5                    | (74) 代理人  | 100094798                     |
| (32) 優先日      | 平成18年7月13日 (2006. 7. 13)      |           | 弁理士 山崎 利臣                     |
| (33) 優先権主張国   | 欧州特許庁 (EP)                    | (74) 代理人  | 100099483                     |
|               |                               |           | 弁理士 久野 琢也                     |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属成形体を製造するためのバインダーを含有する熱可塑性材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下：

B<sub>1</sub>) 1 以上のポリオキシメチレンホモポリマー又はポリオキシメチレンコポリマー 5 0 ~ 9 6 質量%；B<sub>2</sub>) 1 以上のポリオレフィン 2 ~ 3 5 質量%；B<sub>3</sub>) ポリ-1, 3-ジオキセパン又はポリ-1, 3-ジオキソラン又はその混合物 2 ~ 4 0 質量%を含有し、その際、成分 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>及び B<sub>3</sub>の質量割合の合計が 1 0 0 %である、粉末状金属又は金属合金又はその混合物のためのバインダー B)。

【請求項 2】

混合物が、成分 B<sub>1</sub>) 7 0 ~ 8 5 質量%、成分 B<sub>2</sub>) 4 ~ 1 5 質量%及び成分 B<sub>3</sub>) 1 0 ~ 2 6 質量%を含有し、その際、成分 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>及び B<sub>3</sub>の質量割合の合計が 1 0 0 %である、請求項 1 記載のバインダー。

【請求項 3】

成分 B<sub>1</sub>) としてモノマーとしての 1, 3-ジオキセパン又は 1, 3-ジオキソラン 0. 0 1 ~ 2 0 モル%を有するポリオキシメチレンコポリマー、成分 B<sub>2</sub>) としてポリエチレン、及び成分 B<sub>3</sub>) としてポリ-1, 3-ジオキセパン又はポリ-1, 3-ジオキソランが含まれている、請求項 1 又は 2 記載のバインダー。

【請求項 4】

10

20

以下：

A) 焼結可能な粉末状金属又は焼結可能な粉末状金属合金又はその混合物 40～70 体積％、

B) バインダーとしての、以下

B<sub>1</sub>) 1 以上のポリオキシメチレンホモポリマー又はポリオキシメチレンコポリマー 50～96 質量％；

B<sub>2</sub>) 1 以上のポリオレフィン 2～35 質量％；

B<sub>3</sub>) ポリ－1，3－ジオキセパン又はポリ－1，3－ジオキソラン又はその混合物 2～40 質量％

からなる混合物 30～60 体積％、

その際、成分 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub> 及び B<sub>3</sub> の質量割合の合計が 100％であるものとする、及び

C) 分散助剤 0～5 体積％

を含有する、金属成形体の製造のための熱可塑性材料。

【請求項 5】

成分 B) が、成分 B<sub>1</sub>) 70～85 質量％、成分 B<sub>2</sub>) 4～15 質量％及び成分 B<sub>3</sub>) 10～26 質量％を含有し、その際、成分 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub> 及び B<sub>3</sub> の質量割合の合計が 100％である、請求項 4 記載の熱可塑性材料。

【請求項 6】

成分 B<sub>1</sub>) としてモノマーとしての 1，3－ジオキセパン 0.01～20 モル％を有するポリオキシメチレンコポリマー、成分 B<sub>2</sub>) としてポリエチレン、及び成分 B<sub>3</sub>) としてポリ－1，3－ジオキセパン又はポリ－1，3－ジオキソランが含まれている、請求項 4 又は 5 記載の熱可塑性材料。

【請求項 7】

金属成形体を製造するための、請求項 4 から 6 までのいずれか 1 項に定義された熱可塑性材料の使用。

【請求項 8】

請求項 4 から 6 までのいずれか 1 項に定義された熱可塑性材料から製造された金属成形体。

【請求項 9】

必須成分として、以下

A) 焼結可能な粉末状金属又は焼結可能な粉末状金属合金又はその混合物 40～70 体積％、

B) バインダーとしての、以下

B<sub>1</sub>) 1 以上のポリオキシメチレンホモポリマー又はポリオキシメチレンコポリマー 50～96 質量％；

B<sub>2</sub>) 1 以上のポリオレフィン 2～35 質量％；

B<sub>3</sub>) ポリ－1，3－ジオキセパン又はポリ－1，3－ジオキソラン又はその混合物 2～40 質量％

からなる混合物 30～60 体積％、

その際、成分 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub> 及び B<sub>3</sub> の質量割合の合計が 100％であるものとする、及び

C) 分散助剤 0～5 体積％

を含有する熱可塑性材料の製造法において、

a<sub>1</sub>) 成分 B) を 150～220℃の温度で溶融し、かつ次いで

b<sub>1</sub>) 成分 A) を場合により成分 C) と共に工程 a) と同一の範囲内の温度で成分 B) の溶融物流に供給するか、又は、

a<sub>2</sub>) 成分 B) 及び C) を成分 A) の存在で 150～220℃の温度で溶融する

ことを特徴とする方法。

【請求項 10】

a) 射出成形、押出成形又は圧縮成形により熱可塑性材料をグリーン成形体へと成形し

、

10

20

30

40

50

b) グリーン成形体を、ガス状の酸含有雰囲気中で  $20 \sim 180^{\circ}\text{C}$  の範囲内の温度で  $0.1 \sim 24$  時間処理することによって、バインダーを除去し、  
c) 次に、 $250 \sim 600^{\circ}\text{C}$  の範囲内の温度に  $0.1 \sim 12$  時間加熱し、かつ  
d) 次に、そのように得られた脱バインダーされたグリーン成形体を焼結することによる、請求項 4 から 6 までのいずれか 1 項に定義された熱可塑性材料から成形材料を製造するための方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粉末状金属又は粉末状金属合金のためのバインダー、金属成形体を製造するための該バインダーを含有する熱可塑性材料、該熱可塑性材料の製造法、該熱可塑性材料の使用及び該熱可塑性材料からの成形体の製造法に関する。

10

【0002】

金属成形体は、金属粉末の他に有機バインダーを有する熱可塑性材料の射出成形により製造することができる。該有機バインダーは、高充填有機ポリマー成形材料である。熱可塑性材料の射出成形、押出成形又は圧縮成形でグリーン成形体へと成形した後、有機バインダーが除去され、得られた脱バインダーされたグリーン成形体が焼結される。

【0003】

EP-A 0465940 は、金属成形体を製造するためのこの種の熱可塑性材料に関し、該熱可塑性材料は、焼結可能な粉末状金属又は粉末状金属合金又はその混合物の他に、ポリオキシメチレンホモポリマー又はポリオキシメチレンコポリマーと、該ポリマーとは混和不可能なポリマーとからなる混合物をバインダーとして含有している。付加的なポリマーとして、ポリオレフィン、特にポリエチレン及びポリプロピレン、更にはメタクリル酸エステルのポリマー、例えば PMMA が挙げられる。脱バインダーは、ガス状の酸含有雰囲気中で高められた温度で処理することによって行われることができ、その際、ポリオキシメチレンホモポリマー又はポリオキシメチレンコポリマーが解重合され、次いで、混和不可能なポリマーの熱的な残留バインダー除去が行われる。

20

【0004】

DE 10019447 A1 には、金属及びセラミック成形体を製造するための無機材料粉末のためのバインダーが記載されており、その際、前記バインダーはポリオキシメチレンホモポリマー又はポリオキシメチレンコポリマーと、ポリテトラヒドロフラン及び  $\text{C}_{2-8}$ -オレフィン、ビニル芳香族モノマー、脂肪族  $\text{C}_{1-8}$ -カルボン酸のビニルエステル、ビニル  $\text{C}_{1-8}$ -アルキルエーテル又は  $\text{C}_{1-12}$ -アルキル（メタ）アクリレートからの少なくとも 1 のポリマーからのポリマー系とからなる混合物を含有している。

30

【0005】

DE-A 4000278 は、無機焼結成形部材の製造法に関する。それに関して、焼結可能な無機粉末とバインダーとしてのポリオキシメチレンとからの混合物がグリーン成形体へと成形される。バインダーは、グリーン成形体をガス状のフッ化ホウ素含有雰囲気中で処理することにより除去される。次いで、そのようにして処理されたグリーン成形体が焼結される。焼結可能な粉末の例は、酸化セラミック粉末、例えば  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  並びに非酸化セラミック粉末、例えば  $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  である。

40

【0006】

従来技術から公知であるバインダーを使用して金属成形体を製造する際に、特にスプルー近傍でしばしば偏析の問題が生じ、これは引き続き磨き落とさねばならない。

【0007】

更に、応力亀裂が生じることがあり、これは焼結後になって初めて可視となり、かつ成形体の欠陥である。

【0008】

公知のバインダーのもう 1 つの欠点は、高充填された熱可塑性材料へと加工された場合には、該バインダーの流動性が常に満足のいくものであるとは限らないことである。特に

50

複雑な射出成形部材の場合には、これにより、場合によっては金型の充填の欠乏が生じ得る。

#### 【0009】

従って本発明の課題は、公知のバインダーの欠点を回避する、粉末状金属粉末のための改善されたバインダーを提供することである。部材の形状安定性が、脱バインダーの際にもそのまま維持されるのが望ましい。それに加えて、高い脱バインダー速度も引き続きもたらされるのが望ましい。

#### 【0010】

上記課題は、本発明によれば、以下：

B<sub>1</sub>) 1以上のポリオキシメチレンホモポリマー又はポリオキシメチレンコポリマー 50 10  
～96質量%；

B<sub>2</sub>) 1以上のポリオレフィン 2～35質量%；

B<sub>3</sub>) ポリ-1, 3-ジオキセパン又はポリ-1, 3-ジオキソラン又はその混合物 2～40質量%

からなる混合物を含有し、その際、成分B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>及びB<sub>3</sub>の質量割合の合計が100%である、粉末状金属又は金属合金又はその混合物のためのバインダーB)により解決される。

#### 【0011】

本発明によれば、3つのバインダー成分B<sub>1</sub>)、B<sub>2</sub>)及びB<sub>3</sub>)の使用により、前記バインダーは改善された流動性を有し、かつ脱バインダーの際に残留物なしに除去可能であることが見出された。特に、複雑に成形された射出成形体を問題なく製造し、かつ脱バインダーすることができる。 20

#### 【0012】

バインダーB)の個々の成分について以下に詳説する。

#### 【0013】

成分B<sub>1</sub>)として、ポリオキシメチレンホモポリマー又はポリオキシメチレンコポリマーが、バインダーBの全量に対して50～96質量%、有利に60～90質量%、特に有利に70～85質量%の量で使用される。

#### 【0014】

ポリオキシメチレンコポリマー(POM)は、自体公知であり、かつ市販されている。ポリオキシメチレンコポリマー(POM)は、通常、主モノマーとしてのトリオキサンの重合により製造され；更に、コモノマーが併用される。トリオキサン及び他の環状又は直鎖ホルマールもしくはその他のホルムアルデヒド源から選択される主モノマーが好ましい。 30

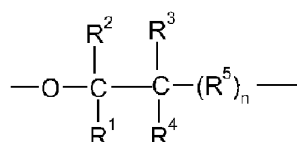
#### 【0015】

主モノマーという表記は、全モノマー量、つまり主モノマーとコモノマーとの合計に対する該モノマーの量が、全モノマー量に対するコモノマーの割合よりも大きいことを表すべきものである。

#### 【0016】

特に一般的には、この種のPOMポリマーは、ポリマー主鎖中で繰返し単位-CH<sub>2</sub>O-の少なくとも50モル%を有する。適したポリオキシメチレンコポリマーは特に、繰返し単位-CH<sub>2</sub>O-に加えて、さらに50モル%まで、好ましくは0.01～20モル%、特に0.1～10モル%及び極めて特に好ましくは0.5～6モル%の繰返し単位 40

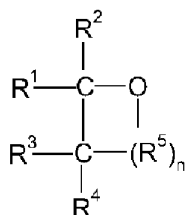
#### 【化1】



を有するものであり、ここでR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は互いに独立して水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキル基 50

又は炭素原子 1 ～ 4 個を有するハロゲン置換されたアルキル基であり、かつ  $R^5$  は  $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル置換された又は  $C_1 \sim C_4$ -ハロゲンアルキル置換されたメチレン基又は相応するオキシメチレン基であり、かつ  $n$  は 0 ～ 3 の範囲内の値を有する。有利に、前記基は環状エーテルの開環によりコポリマー中に導入することができる。好ましい環状エーテルは、式：

【化 2】



10

〔式中、

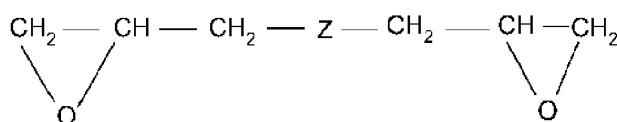
$R^1 \sim R^5$  及び  $n$  は、上記の意味を表す〕の環状エーテルである。例えば、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン及び 1, 3-ジオキセパンが環状エーテルとして挙げられ、並びに直鎖オリゴホルマール又はポリホルマール、例えばポリジオキソラン又はポリジオキセパンがモノマーとして挙げられる。1, 3-ジオキソラン及び 1, 3-ジオキセパンは、特に好ましいモノマーである。極めて特に有利に 1, 3-ジオキセパンが挙げられる。

20

【0017】

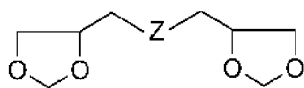
同様に、E P - A 0 4 6 5 9 4 0 に記載されているように、例えばトリオキサン、前記した環状エーテルと、第三のモノマー、好ましくは式

【化 3】



30

及び／又は



〔式中、

$Z$  は化学結合、 $-O-$ 、 $-ORO-$  ( $R = C_1 \sim C_8$ -アルキレン又は  $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキレン) である〕の二官能性化合物との反応により製造されるオキシメチレンターポリマーが好適である。

【0018】

40

この種の有利なモノマーは、若干の例を挙げれば、エチレンジグリシド、ジグリシジルエーテル及びグリセリンとホルムアルデヒド、ジオキサン又はトリオキサンとの 2 : 1 のモル比のジエーテル、並びにグリシジル化合物 2 モルと 2 ～ 8 個の C 原子を有する脂肪族ジオール 1 モルとからなるジエーテル、例えばエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、シクロブタン-1, 3-ジオール、1, 2-プロパンジオール及びシクロヘキサン-1, 4-ジオールのジグリシジルエーテルである。

【0019】

鎖末端に主に  $C-C$  結合又は  $-O-CH_3$  結合を有する、末端基が安定化されたポリオキシメチレンポリマーが特に有利である。

【0020】

50

有利なポリオキシメチレンコポリマーは、少なくとも150℃の融点及び5000～300000、有利に6000～150000、特に有利に7000～60000の範囲内の分子量（質量平均） $M_w$ を有する。多分散性（ $M_w/M_n$ ）2～15、好ましくは2.5～12、特に好ましくは3～9を有するPOMコポリマーが特に好ましい。この測定は、一般にゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）／SEC（サイズ排除クロマトグラフィー）によって行われ、 $M_n$ 値（数平均分子量）は一般にGPC／SECによって測定される。

#### 【0021】

ポリオキシメチレンホモポリマー又はポリオキシメチレンコポリマーの製造法は当業者に公知である。

#### 【0022】

成分B<sub>2</sub>)は、ポリオレフィン又はその混合物を、バインダーB)の全量に対して、2～35質量%、有利に3～20質量%、特に有利に4～15質量%の量で含む。

#### 【0023】

ポリオレフィンとして、2～8個のC原子、特に2～4個のC原子を有するポリオレフィン並びにそのコポリマーが挙げられる。特に有利に、当業者に公知であり、かつ例えばBASF AG社からLupolen<sup>(R)</sup>ないしNovolen<sup>(R)</sup>の商品名で市販されているようなポリエチレン及びポリプロピレン並びにそのコポリマーが挙げられる。

#### 【0024】

成分B<sub>2</sub>)のポリマーは、自体公知の重合法、有利にラジカル重合により、例えば乳化重合、粒状重合、溶液重合又は塊状重合により製造することができる。開始剤として、モノマー及び重合タイプに応じて、ラジカル開始剤、例えばペルオキシ化合物及びアゾ化合物が挙げられ、その際、開始剤の量は、モノマーに対して一般に0.001～0.5質量%の範囲内である。好適な重合法は、EPA-0465940に記載されている。

#### 【0025】

成分B<sub>3</sub>)として、バインダーBの全量に対して2～40質量%、有利に5～30質量%、特に有利に10～26質量%の量の、ポリ-1,3-ジオキセパン-O-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、ポリ-1,3-ジオキソラン-O-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-又はその混合物が好適である。ポリ-1,3-ジオキセパンは、酸性条件下でのその迅速な解重合のために特に有利である。

#### 【0026】

ポリ-1,3-ジオキセパン及びポリ-1,3-ジオキソランは、ポリオキシメチレンホモポリマー又はポリオキシメチレンコポリマーと類似の方法により製造できるため、ここでは詳細な記載は不要である。分子量（質量平均）は、10000～150000の範囲内、有利に（ポリ-1,3-ジオキセパンの場合には）15000～50000の範囲内、特に有利に（ポリ-1,3-ジオキセパンの場合には）18000～35000の範囲内、有利に（ポリ-1,3-ジオキソランの場合には）30000～120000の範囲内、特に有利に（ポリ-1,3-ジオキソランの場合には）40000～110000の範囲内である。

#### 【0027】

配合又は射出成形加工の条件下ではポリオキシメチレンポリマーB<sub>1</sub>)とB<sub>3</sub>)との間に実質的にトランスアセタール化は生じず、つまり、実質的にモノマー単位の交換は生じない。

#### 【0028】

本発明によるバインダーB)は、熱可塑性材料において金属成形体を製造するために使用される。

#### 【0029】

従って、以下：

A) 焼結可能な粉末状金属又は焼結可能な粉末状金属合金又はその混合物40～70体積%、有利に45～65体積%、特に有利に50～60体積%、

10

20

30

40

50

B) バインダーとしての、以下

B<sub>1</sub>) 1以上のポリオキシメチレンホモポリマー又はポリオキシメチレンコポリマー、有利にモノマーとしての1, 3-ジオキセパン又は1, 3-ジオキソラン0.01~20モル%を有するポリオキシメチレンコポリマー50~96質量%、有利に60~90質量%、特に有利に70~85質量%、

B<sub>2</sub>) 1以上のポリオレフィン、有利にポリエチレン2~35質量%、有利に3~20質量%、特に有利に4~15質量%、

B<sub>3</sub>) ポリ-1, 3-ジオキセパン又はポリ-1, 3-ジオキソラン又はその混合物、有利にポリ-1, 3-ジオキセパン2~40質量%、有利に5~30質量%、特に有利に10~26質量%、

からなる混合物30~60体積%、有利に35~55体積%、特に有利に40~50体積%、

その際、成分B<sub>1</sub>)、B<sub>2</sub>)及びB<sub>3</sub>)の質量割合の合計が100%であるものとする、及び

C) 分散助剤0~5体積%

を含有する、金属成形体の製造のための熱可塑性材料も本発明の対象である。

#### 【0030】

粉末形で存在することのできる金属として、例えば、アルミニウム、鉄、特に鉄カルボニル粉末、コバルト、銅、ニッケル、ケイ素、チタン及びタングステンが挙げられる。粉末状の金属合金として、例えば高合金化鋼又は低合金化鋼、並びに、アルミニウム、鉄、チタン、銅、ニッケル、コバルト又はタングステンをベースとする金属合金が挙げられる。ここで、既に完成された合金の粉末のみならず、個々の合金成分の粉末混合物を使用することもできる。金属粉末、金属合金粉末及び金属カルボニル粉末は、混合物で使用されてもよい。

#### 【0031】

粉末の粒径は、有利に0.1~80µm、特に有利に1.0~50µmである。

#### 【0032】

本発明によるバインダーの高い流動性に基つき、流動性を強度に損なうことなしに、バインダーに粉末A)を高負荷することができる。

#### 【0033】

成分C)として場合により存在する分散助剤は、公知の分散助剤から選択されていてよい。例えば、200~600の平均分子量を有するオリゴマーポリエチレンオキシド、ステアリン酸、ステアリン酸アミド、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ナート、及び、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのブロックコポリマー、更に、特に有利にポリイソブチレンが挙げられる。特に有利に、ポリイソブチレンが、成分A)、B)及びC)に対して1~6体積%の量で使用される。

#### 【0034】

付加的に、熱可塑性材料は、成形の際に混合物のレオロジー特性にプラスの影響を及ぼす、通常の添加剤及び加工助剤を含有することもできる。

#### 【0035】

本発明による熱可塑性材料の製造は、本発明によれば、成分B)の溶融及び成分A)及び場合によりC)の混入により行われる。例えば、成分B)は、二軸スクリュウ押出機中で有利に150~220℃、特に170~200℃の温度で溶融されることができる。成分A)は引き続き同一の範囲内の温度で必要な量で成分B)の溶融物流に供給される。有利に、成分A)は表面上に1以上の分散助剤C)を含む。しかしながら、本発明による熱可塑性材料の製造は、成分B)及びC)を成分A)の存在で150~220℃の温度で溶融することによって行うこともできる。

#### 【0036】

成分A)を供給するための特に有利な装置は、必須の要素として、加熱可能な金属シリンダー中に存在するスクリュウコンベアを含み、該スクリュウコンベアは成分A)を成分

10

20

30

40

50

B) の溶融物へと搬送する。上記方法は、室温で成分を混合し、次いで温度上昇下に押出成形するのと比較して、バインダーとして使用されるポリオキシメチレンの分解が、前記変法の場合に生じる高い剪断力のために十分に回避されるという利点を有する。

#### 【0037】

本発明による熱可塑性材料は、粉末A) から金属成形体を製造するために使用することができる。

#### 【0038】

従って本発明は更に、

- a) 射出成形、押出成形又は圧縮成形により熱可塑性材料をグリーン成形体へと成形し、
- b) グリーン成形体を、ガス状の酸含有雰囲気で  $20 \sim 180^\circ\text{C}$  の範囲内の温度で、  
1～24時間処理することによって、バインダーを除去し、
- c) 次いで、 $250 \sim 600^\circ\text{C}$  の範囲内の温度に  $0.1 \sim 12$  時間加熱し、かつ
- d) 次いで、そのように得られた脱バインダーされたグリーン成形体を焼結することによる、上記の熱可塑性材料から成形材料を製造するための方法に関する。

10

#### 【0039】

射出成形による成形のために、通常のスクリュー式及びピストン式射出成形機を使用することができる。成形は一般に、 $60 \sim 120^\circ\text{C}$  の温度を有する金型中で、 $175 \sim 200^\circ\text{C}$  の温度で、 $3000 \sim 20000 \text{ kPa}$  の圧力で行われる。

#### 【0040】

チューブ、ロッド及び異形材への押出成形は、有利に  $170 \sim 200^\circ\text{C}$  の温度で行われる。

20

#### 【0041】

バインダーを除去するために、成形後に得られるグリーン成形体は、ガス状の酸含有雰囲気処理される。相応する方法は、例えばDE-A 3929869及びDE-A 4000278に記載されている。前記処理は、本発明によれば、有利に、 $20 \sim 180^\circ\text{C}$  の範囲内の温度で、有利に  $0.1 \sim 24$  時間、有利に  $0.5 \sim 12$  時間の期間にわたって行われる。

#### 【0042】

本発明による方法の前記の第一の工程における処理のための好適な酸は、例えば無機の、室温ですでにガス状であるが、但し少なくとも処理温度で蒸発可能な酸である。例えばハロゲン化水素酸及び硝酸が挙げられる。好適な有機酸は、常圧で  $130^\circ\text{C}$  未満の沸点を有する有機酸、例えばギ酸、酢酸、シュウ酸又はトリフルオロ酢酸及びその混合物である。

30

#### 【0043】

更に、酸として  $\text{BF}_3$  及びその無機エーテルへの付加物を使用することができる。必要な処理時間は、処理温度及び処理雰囲気中の酸の濃度、並びに成形体の大きさに依存する。

#### 【0044】

キャリアガスが使用される場合には、該ガスには一般に予め酸が導通され、該酸が負荷される。そのように負荷されたキャリアガスは、その後、処理温度にされるが、ここで、酸の凝縮を回避するために、該処理温度は負荷温度よりも高いのが目的にかなう。有利に、酸は供給装置を介してキャリアガスに混合され、該混合物は、酸がもはや凝縮しえなくなるまで加熱される。

40

#### 【0045】

酸処理は、有利に、少なくとも  $80$  質量%、有利に少なくとも  $90$  質量%までの割合のバインダーのポリオキシメチレンが除去されるまで実施される。これは、例えば、質量減少に基づいて検査することができる。引き続き、そのように得られた生成物は、有利に  $250 \sim 700^\circ\text{C}$ 、特に有利に  $250 \sim 600^\circ\text{C}$  の温度に、有利に  $0.1 \sim 12$  時間、特に有利に  $0.3 \sim 6$  時間にわたって加熱され、それにより、バインダーの存在する残分が完全に除去される。

50



## 【0046】

そのようにバインダーが除去された生成物は、通常の方法で、焼結によって所望の成形体、特に金属又はセラミック成形体に変換されることができる。

## 【0047】

本発明による熱可塑性材料は、残留物なしの脱バインダー、高い流動性及び粉末A)の高い負荷に加え、更に、該熱可塑性材料から製造されたグリーン成形体ないし金属又はセラミック成形体が、肉厚が大きい場合にも亀裂及び細孔を含まないという利点を有する。更に、バインダーの除去を2つの工程で行うことができるという利点が存在する。まず、ポリオキシメチレンが比較的低温で加水分解により除去され、その際、大部分のポリマー系B<sub>2</sub>)が残存する。その後に行われる生成物(ブラウン成形体)は、比較的安定であり、かつ問題なく取扱い又は輸送が可能である。その後、ポリマー系B<sub>2</sub>)の残分の除去を、高められた温度で行うことができる。

10

## 【0048】

本発明を、以下で、熱可塑性材料のために種々のポリオキシメチレンを含有するバインダーを使用した実施例により詳説する。

## 【実施例】

## 【0049】

## 実施例1

材料1Bは、以下の組成を有していた：

カルボニル鉄粉末92質量%及びカルボニルニッケル粉末8質量%からなる混合物56.7体積%

20

1, 3-ジオキセパン2モル%を有するポリオキシメチレン79.7質量%、ポリエチレン4.4質量%及びポリ-1, 3-ジオキセパン15.9質量%を含有するバインダー43.3体積%

## 【0050】

## 実施例2

材料2Bは、以下の組成を有していた：

カルボニル鉄粉末92質量%及びカルボニルニッケル粉末8質量%からなる混合物56.7体積%

1, 3-ジオキセパン2モル%を有するポリオキシメチレン75.3質量%、ポリエチレン8.4質量%及びポリジオキソラン16.3質量%を含有するバインダー43.3体積%

30

## 【0051】

## 実施例3

材料3Bは、以下の組成を有していた：

カルボニル鉄粉末92質量%及びカルボニルニッケル粉末8質量%からなる混合物56.7体積%

1, 3-ジオキセパン2モル%を有するポリオキシメチレン70.0質量%、ポリエチレン10.0質量%及びポリ-1, 3-ジオキセパン20.0質量%を含有するバインダー43.3体積%

40

## 【0052】

## 実施例4

材料4Bは、以下の組成を有していた：

カルボニル鉄粉末92質量%及びカルボニルニッケル粉末8質量%からなる混合物57.5体積%

1, 3-ジオキセパン2モル%を有するポリオキシメチレン67.1質量%、ポリエチレン7.5質量%及びポリ-1, 3-ジオキセパン25.4質量%を含有するバインダー42.5体積%

## 【0053】

## 実施例5(比較例)

50

材料 5 B は、以下の組成を有していた：

カルボニル鉄粉末 92 質量% 及びカルボニルニッケル粉末 8 質量% からなる混合物 56  
． 2 体積%

1, 3-ジオキセパン 2 モル% を有するポリオキシメチレン 89.9 質量% 及びポリエチレン 10.1 質量% を含有するバインダー 43.8 体積%

【0054】

実施例 6（比較例）

材料 6 B は、以下の組成を有していた：

カルボニル鉄粉末 92 質量% 及びカルボニルニッケル粉末 8 質量% からなる混合物 56  
． 2 体積%

1, 3-ジオキセパン 2 モル% を有するポリオキシメチレン 92.6 質量%、ポリエチレン 5.1 質量% 及びポリテトラヒドロフラン 2.3 質量% を含有するバインダー 43.8 体積%

【0055】

実施例 7（比較例）

材料 7 B は、以下の組成を有していた：

カルボニル鉄粉末 92 質量% 及びカルボニルニッケル粉末 8 質量% からなる混合物 56  
． 2 体積%

1, 3-ジオキセパン 2 モル% を有するポリオキシメチレン 80 質量% 及びポリ-1, 3-ジオキセパン 20 質量% を含有するバインダー 43.8 体積%

配合物 1～7 の製造を、スクリュー径 30 mm 及びスクリュー回転数 70 rpm の二軸スクリュー押出機中で行った。180℃で溶融されたバインダー調製物約 5.6 kg/h を押出機中に供給した。粉末の搬送用スクリューを備えた、側方で前記押出機にフランジ接続された第二の押出機中に、鉄／ニッケル粉末 40 kg/h を供給し、搬送区間の終端まで 170℃に加熱した。

【0056】

搬送区間の終端で、金属粉末をポリマーバインダーと混合し、該混合物を剪断、均質化し、かつノズルによりプレスしてストランドとした。前記ストランドを空気流中で冷却し、造粒した。そのように得られた顆粒は、カルボニル鉄粉末 92 質量% 及びカルボニルニッケル粉末 8 質量% から成る混合物約 56 体積% を含有していた。

【0057】

流動性の試験

本発明による熱可塑性材料の流動性、ひいては加工性の、可能な限り実地に即した比較を可能にするために、上記の材料の一部をいわゆるスパイラルフローを用いて試験した。これは螺旋状の流路を有する工具である。前記射出成形工具を、市販の射出成形機(Engel cc 90)で標準条件下で射出成形した。この場合、工具を 132℃の温度 T（T<バインダーの溶融温度）に調温し、かつ射出成形条件、例えばシリンダー温度及びノズル温度、可塑化時間、射出成形速度及び工具温度を変えずに保持し、それによって、同一条件下で材料の進行距離を測定した。従って、この進行距離（cm）は、製造条件下での材料の流動性に関する実地に即した試験である。スパイラルフローの終端で、組成に応じて多かれ少なかれ極めて顕著な偏折現象が見られる。前記偏折現象の長さ及び程度を、成形材料の偏折傾向を示すための定性的な尺度として採用した。結果を以下の第 1 表にまとめた。

【0058】

10

20

30

40

【表 1】

第 1 表

| 実施例 | 組成<br>バインダー                                    | 進行距離<br>[cm] | 偏折    |
|-----|------------------------------------------------|--------------|-------|
| 1   | POM (1, 3-ジ オキセパン 2モル%); PE;<br>1,3-ホ リジ オキセパン | 25           | 弱い    |
| 2   | POM (1, 3-ジ オキセパン 2モル%); PE;<br>1,3-ホ リジ オキソラン | 24           | 弱い    |
| 3   | POM (1, 3-ジ オキセパン 2モル%); PE;<br>1,3-ホ リジ オキセパン | 27           | 弱い    |
| 4   | POM (1, 3-ジ オキセパン 2モル%); PE;<br>1,3-ホ リジ オキセパン | 27           | 弱い    |
| 5   | POM (1, 3-ジ オキセパン 2モル%); PE;                   | 18           | 極めて強い |
| 6   | POM (1, 3-ジ オキセパン 2モル%), PE;<br>PTHF           | 22           | 強い    |
| 7   | POM (1, 3-ジ オキセパン 2モル%);<br>1,3-ホ リジ オキセパン     | 23           | 強い    |

10

20

## 【0059】

結果は、POM-ポリエチレン-ポリジオキセパン及びPOM-ポリエチレン-ポリジオキソランをベースとする成形材料における進行距離が、比較例に対して明らかに改善され；更に、偏折傾向が低減されることを示す。

## 【0060】

実際の部材に関する射出成形試験

本発明による熱可塑性材料を用いて、類似の製造条件下でも、実際の部材に関して、射出成形の際の加工性の明らかな改善を達成することができた。特に、より広いプロセス・ウィンドウが認められ：特に、工具温度をより広い温度範囲で選択することができる。特にスプルー近傍でしばしば認められるような偏折は、実施例1～4からの成形材料を用いた場合には、比較例5～7の場合よりも明らかに発生が低減された。比較例からの成形材料を用いた場合には、クリティカルな部材に関して時折応力亀裂が認められたのに対し、実施例1～4の材料からの成形部材はいずれの場合にも亀裂なしであった。

30

## 【0061】

表面粗さの試験

偏折は、脱バインダー及び焼結の後に表面粗さを招き、これは特に可視部材の場合、特に消費製品において、研磨による費用のかかる後処理を必要とする。上記の実施例1～7による成形材料から小片を射出成形し、次いで該小片を脱バインダーし、焼結した。その後、 $8 \times 13 \text{ mm}$ の範囲内で、スプルー近傍で、最大粗さプロファイル高さ $R_z$ をDIN EN ISO 4287により測定した。平均 $R_z$ 値を第2表に示す。

40

## 【0062】

【表 2】

第 2 表

| 実施例 | 組成<br>バインダー                                | Rz (μm) |
|-----|--------------------------------------------|---------|
| 1   | POM (1,3-ジ オキセパン 2モル%); PE; 1,3-ホ リジ オキセパン | 2,2     |
| 2   | POM (1,3-ジ オキセパン 2モル%); PE; 1,3-ホ リジ オキソラン | 2,0     |
| 3   | POM (1,3-ジ オキセパン 2モル%); PE; 1,3-ホ リジ オキソラン | 2,3     |
| 4   | POM (1,3-ジ オキセパン 2モル%); PE; 1,3-ホ リジ オキセパン | 2,4     |
| 5   | POM (1,3-ジ オキセパン 2モル%); PE;                | 3,5     |
| 6   | POM (1,3-ジ オキセパン 2モル%), ホ リエチレン, PTHF      | 3,2     |
| 7   | POM (1,3-ジ オキセパン 2モル%); 1,3-ホ リジ オキセパン     | 3,7     |

## 【0063】

経験上、 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ の  $R_z$  値は、焼結された部材から、極めてわずかな研磨費用で、例えば多くの消費製品に対する要求を満足する極めて平滑な表面を有する高品質の製品を得ることができる指標である。実施例 1～4 からの成形材料は  $\leq 2.5 \mu\text{m}$ の  $R_z$  値を有し、従って、高い表面品質を有する部材の製造の際に著しい利点をもたらす。

## 【0064】

脱バインダー速度及び脱バインダーの際の形状安定性の試験

改善された配合に対する重要な要求は、高い脱バインダー速度並びに脱バインダーの際の形状安定性の保証であった。脱バインダーの際の挙動を評価するために、長さ 48 mm、幅 15 mm、厚さ 6 mm の小片を作製し、脱バインダー炉中で、2 つのローラー上で 42 mm の距離で貯蔵した。前記の炉をまず 110℃ に加熱し、窒素 500 l/h で 30 分間フラッシュした。その後、窒素パージの保持下に 98% 硝酸 30 ml/h を供給した。酸供給を 2.5 時間にわたって保持し、引き続き、炉を 45 分間にわたって窒素 500 l/h でフラッシュし、室温に冷却した。部材を割ることによって視覚的に評価したところ、実施例 1～7 からの全ての試料が完全に脱バインダーされていることが認められた。従って、実施例 1～4 による本発明による配合物は、脱バインダー速度に関して不利な効果を示さない。形状安定性を評価するために、試料の撓みを評価した。実施例 1～6 による配合により製造された小片に関しては、測定可能な撓みは認められず；実施例 7 による小片はその自重下で破壊されていた。これは、本発明による配合が、脱バインダーの際に比較例 5 及び 6 からの配合と少なくとも同様に形状安定であり、かつ比較例 7 よりも明らかに良好であることを意味する。

## 【0065】

グリーン強度及びブラウン強度の試験

射出成形後の部材の強度（グリーン強度）及び脱バインダー後の部材の強度（ブラウン強度）は、MIM 部材の後加工に関して非常に重要である：高いグリーン強度及びブラウン強度は、部材を後加工工程において破壊なしに問題なく取扱うことができることに関する指標の 1 つである。グリーン強度及びブラウン強度を測定するために、寸法 65×7×5 mm の曲げ棒を射出成形し、DIN EN 843（第 1 部）に準拠して 4 点曲げ試験を行った。ブラウン強度を測定するために、曲げ棒を予め（上記の通り）触媒により脱バ

インダーした。結果を以下の第3表にまとめた：

【表3】

第3表

| 実施例 | 組成<br>バインダー                               | グリーン強度<br>(MPa) | ブラウン強度<br>(Mpa) |
|-----|-------------------------------------------|-----------------|-----------------|
| 1   | POM(1,3-ジオキセパン 2モル%);<br>PE; 1,3-ホリジオキセパン | 18,2            | 5,6             |
| 2   | POM(1,3-ジオキセパン 2モル%);<br>PE; 1,3-ホリジオキサラン | 16,6            | 5,3             |
| 3   | POM(1,3-ジオキセパン 2モル%);<br>PE; 1,3-ホリジオキサラン | 16,5            | 5,0             |
| 4   | POM(1,3-ジオキセパン 2モル%);<br>PE; 1,3-ホリジオキセパン | 16,4            | 5,1             |
| 5   | POM(1,3-ジオキセパン 2モル%);<br>PE;              | 22,6            | 4,8             |
| 6   | POM(1,3-ジオキセパン 2モル%),<br>ホリエチレン, PTHF     | 7,4             | 4,0             |
| 7   | POM(1,3-ジオキセパン 2モル%);<br>1,3-ホリジオキセパン     | 6,5             | 1,2             |

10

20

【0066】

結果は、グリーン強度が、ポリジオキセパン又はポリジオキサランの添加により、せいぜいわずかに低減されるに過ぎない（実施例1～4）ことを示している。その上、グリーン強度は比較例6及び7の場合よりも明らかに良好である。その上、ブラウン強度は若干改善されている。

---

フロントページの続き

- (74)代理人 100112793  
弁理士 高橋 佳大
- (74)代理人 100128679  
弁理士 星 公弘
- (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 ハンス ヴォールフロム  
ドイツ連邦共和国 マンハイム ランドタイルシュトラッセ 4
- (72)発明者 イェンス アスマン  
ドイツ連邦共和国 マンハイム アウガルテンシュトラッセ 9 5
- (72)発明者 ヨハン ヘルマン ヘンドリク テア マート  
ドイツ連邦共和国 マンハイム デューラーシュトラッセ 1 0 1
- (72)発明者 マルティン ブレーマッヒャー  
ドイツ連邦共和国 メッケンハイム アウフデアヘーエ 5 6

審査官 阪野 誠司

- (56)参考文献 特開平05-004860 (JP, A)  
特開平11-343503 (JP, A)  
特表2003-531293 (JP, A)  
米国特許第5041505 (US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |         |           |
|---------|-----------|
| C 0 8 L | 5 9 / 0 0 |
| C 0 8 L | 2 3 / 0 0 |
| C 0 8 L | 7 1 / 0 0 |