



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월28일

(11) 등록번호 10-1902038

(24) 등록일자 2018년09월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 38/04 (2006.01) C04B 35/622 (2006.01)

C04B 38/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7027124

(22) 출원일자(국제) 2012년03월15일

심사청구일자 2017년03월14일

(85) 번역문제출일자 2013년10월15일

(65) 공개번호 10-2014-0017607

(43) 공개일자 2014년02월11일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2012/051237

(87) 국제공개번호 WO 2012/123913

국제공개일자 2012년09월20일

(30) 우선권주장

11 158 473.6 2011년03월16일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP02101101 A*

US05145900 A*

JP평성08133845 A

JP평성05078177 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

巴斯프 에스이

독일 루드비히afen 67056, 칼-보슈-스트라세 38

(72) 발명자

터 마트 요한

독일 68163 만하임 뒤러스트라쎄 101

블루마허 마르틴

독일 67149 맥켄하임 아우프 더 희에 56

볼프롬 한스

독일 68163 만하임 란드타일스트라쎄 4

(74) 대리인

제일특허법인(유)

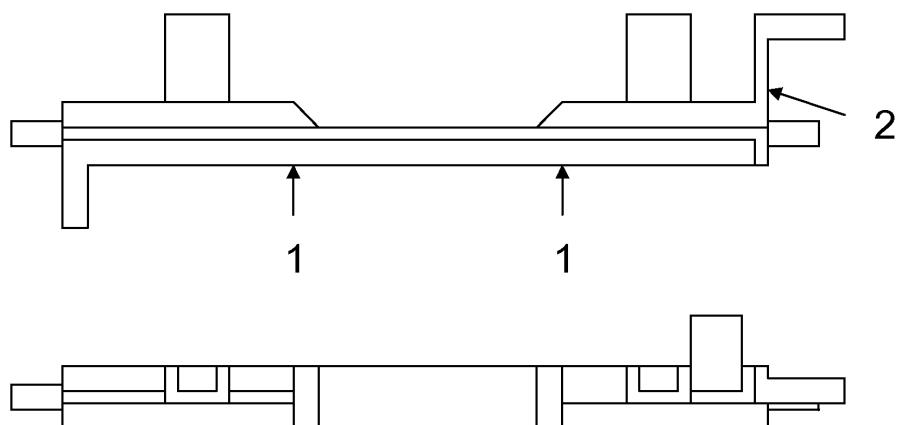
전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 최홍석

(54) 발명의 명칭 금속 또는 세라믹 성형체를 제조하는 방법

(57) 요 약

A) 하나 이상의 소결가능한 무기 분말 A 40 부피% 내지 65 부피%; B) 결합제로서의, B₁) 하나 이상의 폴리옥시메틸렌 단독중합체 또는 공중합체 50 중량% 내지 95 중량%와, B₂) B₁)에 균질하게 용해되어 있거나 B₁)에 분산되어 있는, 1 μm 미만의 평균 입자 크기를 가진 중합체 5 중량% 내지 50 중량%의 혼합물 35 부피% 내지 60 부피%; 및 (뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1

C) 분산 보조제 0 부피% 내지 5 부피%를 포함하되 성분 A, B 및 C의 합계가 100 부피%인 열가소성 조성물을 주입 성형하거나 압출하여 생형체(green part)를 제공하고 상기 결합제를 제거하고 소결합으로써 상기 열가소성 조성 물로부터 금속 또는 세라믹 성형체를 제조하는 방법이 기재되며, 상기 방법은, 상기 결합제가, a) 성형물로부터 결합제 성분 B_2)를 추출하고 결합제 성분 B_1)을 용해시키지 않는 용매를 사용하여 성형물을 처리하는 단계, b) 이어서, 건조를 통해 상기 용매를 상기 성형물로부터 제거하는 단계, 및 c) 이어서, 산 함유 대기 중에서 상기 성 형물을 처리함으로써 상기 성형물로부터 결합제 성분 B_1)을 제거하는 단계에 의해 제거되는 것을 특징으로 한다.

명세서

청구범위

청구항 1

- A) 하나 이상의 소결가능한 무기 분말 A 40 부피% 내지 65 부피%;
 B) 결합제로서의,
 B₁) 하나 이상의 폴리옥시메틸렌 단독중합체 또는 공중합체 50 중량% 내지 95 중량%와,
 B₂) 상기 B₁)에 균질하게 용해되어 있거나 상기 B₁)에 분산되어 있는, 1 μm 미만의 평균 입자 크기를 가진 중합체 5 중량% 내지 50 중량%
 의 혼합물 35 부피% 내지 60 부피%; 및
 C) 분산 보조제 0 부피% 내지 5 부피%
 를 포함하되 성분 A), B) 및 C)의 합계가 100 부피%인 열가소성 물질을 사출 성형하거나 압출하여 생형체(green body)를 수득하고, 상기 결합제를 제거하고 소결하여, 상기 열가소성 물질로부터 금속 또는 세라믹 성형체를 제조하는 방법으로서,
 a) 성형물로부터 결합제 성분 B₂)를 추출하고 결합제 성분 B₁)을 용해시키지 않는 용매를 사용하여 성형물을 처리하는 단계, b) 이어서, 건조를 통해 상기 성형물로부터 상기 용매를 제거하는 단계, 및 c) 이어서, 산 함유 대기 중에서 상기 성형물을 처리하여 상기 성형물로부터 결합제 성분 B₁)을 제거하되, 상기 산 처리는 성형물 중 잔여 결합제 함량이 0.5 중량% 미만이 될 때까지 수행하는 단계
 에 의해 상기 결합제를 제거함을 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

실온에서 고체이고 고온에서 승화되거나 용융되고 증발되는 산이 단계 c)에서 사용되는, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

무수 옥살산이 단계 c)에서 사용되는, 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 a)가 실온 초과의 온도 내지 용매의 비등 온도에서 수행되는, 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

사용된 소결가능한 무기 분말 A)가 구리, 코발트, Ti, W, V, Mg, Mn, Nd, Sm, Y, 또는 이들의 합금의 분말; 세라믹 분말; 알루미늄, 티타늄 또는 이들의 조합의 합금; 및 주성분 Nd-Fe-B 및 Sm-Co를 갖는 합금으로부터 선택되는, 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

결합제 성분 B₁)의 비율이 70 중량% 내지 90중량%이고, 결합제 성분 B₂)의 비율이 10 중량% 내지 30 중량%인, 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

결합제 성분 B₂)가, 폴리올레핀, 지방족 폴리우레탄, 지방족 비가교결합된 폴리에폭사이드, 폴리에테르, 지방족 폴리아마이드, 폴리아크릴레이트, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

결합제 성분 B₂)가, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리-1,3-다이옥세판, 폴리-1,3-다이옥산, 폴리-1,3-다이옥솔란, 폴리테트라하이드로푸란(폴리(테트라메틸렌)옥사이드) 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 폴리에테르인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 미분(pulverulent) 금속, 미분 금속 합금 또는 미분 세라믹 및 유기 결합제를 포함하는 열가소성 성형 조성물로부터 금속 또는 세라믹 성형체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 또는 세라믹 성형물(molding)은 금속 분말 및/또는 세라믹 분말 이외에 유기 결합제를 포함하는 열가소성 조성물의 사출 성형, 압출 또는 압착 성형에 의해 제조될 수 있다. 이들은 높은 필터 수준을 가진 유기 중합체 성형 조성물이다. 열가소성 조성물을 성형하여 생형체(green part)를 제공한 후, 유기 결합제를 제거하고, 결합제-제거된 생형체(= 탈지체(brown part))를 소결한다.

[0003] 분말 사출 성형 방법을 위한 제1 결합제는 일반적으로 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 왁스의 혼합물을 기재로 한다. 이 경우, 용융에 의해 왁스가 생형체로부터 먼저 제거되고, 잔류 결합제가 느린 열분해에 의해 연소된다. 상기 용융의 경우, 이 용융의 결과로서 사실상 생강도(green strength)가 없기 때문에 생형체를 분말 내로 도입해야 한다. 비용이 많이 소요되고 불편한 과정인 분말 내로의 생형체 포매(embedding) 및 후속 천착(excavation)이 너무 많은 시간을 소모하기 때문에 열적 결합제-제거(thermal debinding)를 위한 후속 결합제 시스템은 용융을 수반하지 않는다.

[0004] 전형적으로, 완전한 열적 결합제-제거를 위한 개선된 결합제 시스템은 예를 들면, 독일 특허 제19925197호에 기재된 바와 같이 여러 성분들로 구성된다. 이를 성분들은 상이한 온도에서 가열 시 성형체로부터 점진적으로 방출되므로, 전형적으로 상대적으로 낮은 결합제 성분이 400°C 이상까지 여전히 존재하고 잔류 결합제인 것으로 간주될 수 있다. 순수한 열적 결합제-제거는 1일 내지 3일 소요되므로 매우 느린다.

[0005] 더 개선된 방법은 상이한 가용성의 결합제 성분들을 포함하는 결합제 시스템을 사용하는 용매에 의한 결합제-제거이다. 생형체의 결합제-제거를 위해, 하나의 결합제 성분은 용매 추출에 의해 먼저 제거된 후, 상기 용매에서 불용성 또는 매우 약한 가용성을 나타내는 남은 잔류 결합제 성분은 느린 열 분해에 의해 성형물로부터 제거된다(예를 들면, 미국 특허 제4,197,118호 또는 유럽 특허 제501602호). 이 과정에서, 용융 범위의 잔류 결합제가 통과되고, 그 결과 분말 성형물의 소성 변형이 불가피하다.

[0006] 국제 특허출원 공보 제2011/016718A1호에는 중합체, 예를 들면, POM과 비중합체성 용매(몰 질량 < 300 g/mol, 용점 > 실온)의 결합제 혼합물이 중합체를 위해 사용되는 분말 사출 성형 방법이 기재되어 있다. 상기 용매는 먼저 침출되거나 증발된다. 남은 중합체는 열적 결합제-제거에 의해 제거된다. 이 방법의 단점은 이러한 결합제가 분말과 혼합되고 사출 성형기에서 가공될 때 비중합체 용매를 이미 기화시킨다는 점이다. 저분자량 성분이 생형체 표면에서 스며나와 사출 주형을 오염시킨다. 나아가, 생형체 강도가 현저히 감소된다.

- [0007] 용매에 의한 결합제-제거에 대해 문헌(R.M. German, "Powder Injection Molding", MPIF 1990, Chapter 4, page 115)에는 다음과 같이 기재되어 있다: "결합제의 두 성분들은 종종 거의 동등한 비율로 존재한다. 이것은 각각의 성분이 입자들 사이의 공극 구조 전체에 상호연결된 상태로 유지되게 한다. 결합제 상호연결은 30 부피%만큼 적은 성분이 사용될 때 용이하게 유지될 수 있다. 따라서, 성공적인 결합제 제제는 70 부피% 내지 30 부피%의 주성분을 함유한다."
- [0008] 종래기술에 따라 생형체에서 결합제를 제거하는 추가의 방법은, 승온에서 기체성 산 함유 대기 중에서의 생형체의 처리에 의한 촉매 접촉식 결합제-제거를 기초로 한다. 유럽 특허출원 제0413231호에는 예를 들면, 결합제로서 사용되는 소결가능한 무기 분말과 폴리옥시메틸렌의 혼합물을 성형하여 생형체를 제공한 후, 상기 생형체를 기체성 산 함유(예를 들면, 삼불화붕소 또는 HNO_3 함유) 대기 중에서 처리하여 결합제를 제거하는 무기 소결된 성형물 제조 방법이 개시되어 있다. 그 후, 이로써 처리된 생형체를 소결한다. 소결가능한 분말의 예는 옥사이드성 세라믹 분말, 예컨대, Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 및 비옥사이드성 세라믹 분말, 예컨대, SiC , Si_3N_4 및 금속 분말이다.
- [0009] 그러나, POM만으로 구성된 결합제 상(phase)을 사용하였을 때, 소결 밀도가 너무 낮기 때문에 사실상 만족스러운 결과가 수득되지 않는다.
- [0010] 유럽 특허출원 제0444475호에는 세라믹 성형체에 적합하고 추가 가용성 중합체로서 폴리옥시메틸렌, 폴리-1,3-다이옥솔란, 폴리-1,3-다이옥산 또는 폴리-1,3-다이옥세판, 또는 POM에서 분산가능한 중합체로서 지방족 폴리우레탄, 지방족 폴리에폭사이드, 폴리(C_2-C_6 -알킬렌 옥사이드), 지방족 폴리아마이드 또는 폴리아크릴레이트도 포함하는 결합제 조성물이 기재되어 있다.
- [0011] 유럽 특허출원 제0465940A1호 및 독일 특허출원 제10019447A1호에는 소결가능한 분말 금속 또는 분말 금속 합금 이외에 폴리옥시메틸렌 단독중합체 또는 공중합체와 (이것과) 혼화불가능한 중합체의 혼합물을 결합제로서 포함하는, 금속 성형체의 제조를 위한 열가소성 성형 조성물이 기재되어 있다. 유용한 추가 중합체는 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌뿐만 아니라, 메타크릴산 에스터, 예컨대, PMMA(유럽 특허출원 제0465940A1호)의 중합체도 포함한다. 독일 특허출원 제10019447A1호에는 금속 및 세라믹 성형체의 제조를 위한 무기 물질 분말용 결합제가 기재되어 있는데, 이 결합제는 폴리옥시메틸렌 단독중합체 또는 공중합체와, 폴리테트라하이드로푸란 및 하기 물질들로부터 형성된 하나 이상의 중합체로 구성된 중합체 시스템의 혼합물을 포함한다: C_2-C_8 -올레핀, 비닐방향족 단량체, 지방족 C_1-C_8 -카복실산의 비닐 에스터, 비닐 C_1-C_8 -알킬 에테르 또는 C_1-C_{12} -알킬(메트)아크릴레이트.
- [0012] 국제 특허출원 공개 제W02008/006776A1호에는 금속 성형체의 제조를 위한 무기 물질 분말용 결합제가 기재되어 있는데, 이 결합제는 폴리옥시메틸렌 단독중합체 또는 공중합체와, C_2-C_8 -올레핀 및 폴리-1,3-다이옥세판 또는 폴리-1,3-다이옥솔란으로부터 형성된 중합체 시스템의 혼합물을이다.
- [0013] 전술된 POM 결합제 시스템들이 사용되는 경우, 생형체는 승온에서 기체성 산 함유 대기, 예를 들면, 할로겐화수소, 포름산 또는 질산 중에서의 상기 생형체의 처리에 의해, 촉매에 의해 결합제-제거된다. 이것은 잔류물 없이 폴리옥시메틸렌 단독중합체 또는 공중합체를 탈중합시키고, 그 후 남은 중합체에서 잔류 결합제의 느린 열적 제거가 일어난다. 여기에서도, 용융 범위의 잔류 결합제가 통과되고, 그 결과로서 분말 성형물의 소성 변형이 불가피하다. 촉매 제거의 경우 잔류 결합제 함량은 일반적으로 약 10%이다. 보다 낮은 잔류 결합제 함량 때문에, 잔류 결합제 함량이 전형적으로 30% 내지 70%인 경우, 소성 변형은 용매에 의한 결합제-제거의 경우보다 전형적으로 덜 현저하다.
- [0014] 반응성 분말 표면의 경우, 전술된 산, 특히 질산을 사용한 촉매에 의한 결합제-제거는 산과 표면의 반응의 결과로서 문제점을 야기할 수 있다. 이 반응은 수십 밀리미터 깊이의 침투 후 공극 폐쇄의 결과로서 결합제-제거가 중단될 정도로 현저할 수 있다. 예를 들면, 구리 및 구리 함유 합금의 경우 HNO_3 에 의한 결합제-제거는 불가능하거나, 낮은 Cu 함량의 경우, 부피가 큰 니트레이트가 성형물 내부로의 접근을 차단하기 때문에 한정된 정도까지만 가능하다. 코발트로부터 유사한 거동이 공지되어 있다.
- [0015] 그러나, 경험에 비추어 볼 때, HNO_3 과의 반응이 없다는 것이 자명하고 결합제-제거가 정상적으로 완전히 진행되는 다른 금속의 경우에도 문제점이 발생한다. 이를 경우, 가능하게는 표면 반응만이 일어나고, 결합제-제거 속도가 (영향을 받는다고 하더라도) 가까스로 인지할 수 있는 정도로 불리하게 영향을 받는다. 그럼에도 불구하고

고, 소결된 생성물에서 산소 함량의 증가가 예를 들면, 티탄의 경우 발견되거나, 탄소 함유 합금, 예를 들면, 철의 경우 기체성 산화탄소를 제공하는 반응의 결과로서 탄소의 손실이 발견된다.

[0016] HNO_3 과의 반응의 직접적으로 분명한 발생이 없는 분말의 추가 예는 W, V, Mg, Mn 및 세라믹 분말, 예컨대, AlN 및 Si_3N_4 이다. 특히, 반응성 금속을 포함하는 합금, 예를 들면, Al 및/또는 Ti 함유 초합금, 예컨대, IN 713C, MAR 246, GMR 235 및 IN 100의 경우, 이러한 표면 반응은 결합제-제거 진행에 방해가 되지 않지만, 이들로부터 발생된 Al 및 Ti 함유 옥사이드 층은 나중에 소결 단계에서 더 이상 환원불가능하고, 그 후 이들 합금 원소들은 합금 형성을 위해 이용될 수 없거나 부분적으로만 이용될 수 있고, 소결된 생성물의 물질 성질은 악화되거나 심지어 이용될 수 없다.

[0017] 심지어 산화 민감성 소결 물질, 예컨대, WC/Co 및 Cu의 경우 옥살산을 사용하는 촉매에 의한 결합제-제거가 국제 특허출원 공개 제W094/25205호에 기재되어 있다. 그러나, HNO_3 와 직접 비교할 때, 옥살산을 사용하는 촉매에 의한 결합제-제거는 훨씬 더 느리고, 고체 형태의 옥살산의 계량은 문제가 있으므로, 현재까지 그의 산업적 사용은 없다.

[0018] 따라서, 30년 전부터 분말 사출 성형에 대한 모든 입수가능한 문헌들에는 유기 결합제가 여러 성분들로 구성되어야 한다고 기재되어 있고, 일반적으로 2종 이상의 성분들이 존재하고, 이들 중 한 성분은 먼저 결합제-제거 단계에서 제거되고, 제2 성분은 잔류 결합제로서 성형물에 잔존한다.

[0019] "골격(backbone)"으로서 지칭되는 이 잔류 결합제의 기능 및 중요성은 탈지체의 수송(예를 들면, 품질 조절 시험으로의 수송, 또는 결합제-제거로에서 소결로로의 수송)을 가능하게 하기 위해 골격이 탈지체에서 기본 강도를 보장해야 한다는 사실에 의해 설명된다. 또한, 분말 입자들 사이의 접촉 형성을 먼저 유발한 후 치밀화(densification)를 나중에 유발하는 확산 공정이 약 600°C 내지 1000°C에서만 설정되기 때문에, 소결 작업의 초기 단계 동안 잔류 결합제는 성형물이 온전하다는 것을 보장해야 한다. 이 온도 미만의 온도에서, 잔류 결합제가 없는 결합제-제거된 성형물은, 임의의 강도가 없는 분말 입자의 순수한 팩킹(효과적으로는 모래성)에 상응할 것이다.

[0020] 문헌(R.M. German, "Powder Injection Molding", MPIF 1990, Chapter 4, page 99)에는 다음과 같이 기재되어 있다: "결합제는 분말을 원하는 형태로 균질하게 팩킹한 후 소결의 개시까지 입자가 그 형태를 유지하게 하기 위한 일시적 비히클이다."

[0021] 잔류 결합제의 함량은 결합제 상의 중량을 기준으로 약 10% 내지 최대 70%이고, 상기 함량은 선택된 일차 결합제-제거 방법 및 중합체 유형에 의해 좌우된다.

[0022] 종래기술에 따르면, 잔류 결합제는 예외 없이 열 분해에 의해 제거된다. 잔류 결합제가 탈지체로부터 제거되는 온도는 선택된 중합체 및 로(furnace)의 보호 기체의 선택에 의해 좌우되지만 전형적으로 300°C 내지 600°C, 특히 400°C 내지 500°C의 온도 범위 내에 있다.

[0023] 통상의 잔류 결합제의 열적 제거의 단점은, 이것이, 원치 않는 반응성 물질의 원천이라는 점이다. 잔류 결합제의 열적 제거 동안, 중합체 쇄는 전형적으로 분해되고 보다 짧은 쇄로 분할된다. 많은 중합체에서, 탄소는 부산물로서 형성되고, 이 탄소는 매우 미세하게 분산되고 반응성을 나타낸다. 그 후, 이 반응성 탄소는 반응성 금속 또는 합금 원소에 의해 결합될 수 있고 추가 원치 않는 이차 상(카바이드)을 형성할 수 있다.

[0024] 또한, 잔류 결합제는 소결로의 작업에 있어서 상당한 단점이고, 소결로의 가열 속도는 잔류 결합제의 열 분해를 항상 고려해야 하고, 잔류 결합제의 탄화의 결과로서 탄소 함량의 조절에 있어서 종종 문제점이 존재한다.

[0025] 따라서, 소결로는, 소결로의 조절이 어려운 온도 범위(300°C 내지 600°C) 내에서 특정 요건을 충족시켜야 하고, 동력 방출의 관점에서 소결로는 1200°C 초과의 고온 범위를 위해 디자인된다. 소결로, 특히 MIM을 위한 회분 소결로는 사용된 폴리브데늄으로 인해 매우 비싸기 때문에, 열 분해에 관심을 기울일 필요가 없다는 것이 중요한 비용 장점일 것이다. 잔류 결합제 없이, 가능한 보다 높은 가열 속도는 주기 시간을 20% 내지 40%까지 감소 시킬 수 있다.

[0026] 추가 단점은 소결로가 잔류 결합제의 분해 생성물에 의해 영향을 받고, 이것은 복잡한 구조의 소결로에 의해 해결되어야 하고 통상적으로 응축되어야 하므로, 상당한 유지 작업을 야기한다는 점이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0027]

본 발명의 목적은 전술된 한계점 없이 소결될 수 있고 반응성 분말에도 적합한 본질적으로 잔류 결합제 무함유 성형물의 제공을 가능하게 하는, 금속 또는 세라믹 성형체의 개선된 제조 방법을 개발하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0028]

상기 목적은, 2-단계로 결합제-제거를 수행하되 제1 결합제-제거 단계에서 용매를 사용하여 제1 결합제 성분을 생형체로부터 침출시키고 제2 결합제-제거 단계에서 산 촉매작용 하에서 남은 결합제 성분을 제거함으로써 달성 된다.

도면의 간단한 설명

[0029]

도 1은 상부에서의 부품의 정면도, 및 하부에서의 부품의 상면도를 보여주는데, 위치 1은 필름 게이트를 표시하고 위치 2는 부품 자신의 중량으로 인한 균열 부위를 표시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030]

본 발명은, A) 하나 이상의 소결가능한 무기 분말 A 40 부피% 내지 65 부피%; B) 결합제로서의, B₁) 하나 이상의 폴리옥시메틸렌 단독중합체 또는 공중합체 50 중량% 내지 95 중량%와, B₂) 상기 B₁)에 균질하게 용해되어 있거나 상기 B₁)에 분산되어 있는, 1 μm 미만의 평균 입자 크기를 가진 중합체 5 중량% 내지 50 중량%의 혼합물 35 부피% 내지 60 부피%; 및 C) 분산 보조제 0 부피% 내지 5 부피%를 포함하되, 성분 A), B) 및 C)의 합계가 100 부피%인, 열가소성 물질을 사출 성형하거나 압출하여 생형체를 제공하고 상기 결합제를 제거하고 소결하여 상기 열가소성 물질로부터 금속 또는 세라믹 성형체를 제조하는 방법으로서, a) 성형물로부터 결합제 성분 B₂)를 추출하고 결합제 성분 B₁)을 용해시키지 않는 용매를 사용하여 상기 성형물을 처리하는 단계, b) 이어서, 건조를 통해 상기 성형물로부터 상기 용매를 제거하는 단계, 및 c) 이어서, 산 함유 대기 중에서 상기 성형물을 처리함으로써 상기 성형물로부터 결합제 성분 B₁)을 제거하는 단계에 의해 결합제를 제거함을 포함하는 방법을 제공한다.

[0031]

폴리옥시메틸렌 단독중합체 또는 공중합체(POM)는 공지되어 있고 그 자체가 상업적으로 입수 가능하다. 상기 단독중합체는 전형적으로 바람직하게는 적합한 촉매의 존재 하에서 포름알데하이드 또는 트라이옥산을 중합함으로써 제조된다. 마찬가지로 본 발명과 관련하여 바람직한 폴리옥시메틸렌 공중합체는 트라이옥산 및 다른 환형 또는 선형 포르말, 또는 다른 포름알데하이드 공급원을 주단량체로서 포함한다. 용어 "주단량체"는 단량체의 총량, 즉 주단량체와 공단량체의 합계 중 이들 단량체들의 비율이 단량체의 총량 중 공단량체의 비율보다 더 크다는 사실을 표현하기 위한 것이다. 매우 일반적으로, 이러한 POM 중합체는 주중합체 쇄에서 50 몰% 이상의 반복 -CH₂- 유닛을 가진다. 적합한 폴리옥시메틸렌 공중합체는 유럽 특허출원 제0446708호(제3면 제39행 내지 제4면 제31행)에 기재되어 있다.

[0032]

성분 B₁)의 비율은 결합제 B)의 총량을 기준으로 바람직하게는 50 중량% 내지 95 중량%, 보다 바람직하게는 70 중량% 내지 90 중량%이다.

[0033]

성분 B₂)의 비율은 결합제 B)의 총량을 기준으로 바람직하게는 5 중량% 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 10 중량% 내지 30 중량%이다.

[0034]

적합한 성분 B₂)는 원칙적으로 폴리옥시메틸렌 단독중합체 또는 공중합체 B₁)에서 균질하게 용해될 수 있거나 요구되는 입자 크기로 상기 성분 B₁)에 분산될 수 있는 중합체이다.

[0035]

이러한 종류의 바람직한 중합체 B₂)는 폴리올레핀, 지방족 폴리우레탄, 지방족 비가교결합된 폴리에폭사이드, 폴리에테르, 지방족 폴리아마이드 및 폴리아크릴레이트, 및 이들의 혼합물이다. 전술된 바람직한 중합체 B₂)도 유럽 특허출원 제0446708호(제4면 제34행 내지 제7면 제12행)에 기재되어 있다.

- [0036] 전술된 중합체 B₂) 중에서 바람직하게는 평균(중량 평균) 분자량이 600 g/mol 내지 50000 g/mol, 보다 바람직하게는 2000 g/mol 내지 30000 g/mol, 가장 바람직하게는 5000 g/mol 내지 20000 g/mol인 폴리에테르, 특히 폴리-(C₂-C₆)-알킬렌 옥사이드, 예컨대, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리-1,3-다이옥세판(PDP), 폴리-1,3-다이옥솔란 및 폴리테트라하이드로푸란 또는 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 상응하는 생성물이 상업적으로 입수 가능하거나, 상응하는 제조 방법이 당업자에게 공지되어 있으므로, 여기서 임의의 추가 세부설명이 필요하지 않다. 상이한 폴리에테르들 및/또는 상이한 분자량의 폴리에테르의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0037] 소결가능한 무기 분말 A는 모든 공지된 적합한 소결가능한 무기 분말, 특히 반응성 및/또는 산화 민감성 분말로부터 선택될 수 있다. 상기 분말 A는 바람직하게는 금속 분말, 금속 합금 분말, 금속 카보닐 분말, 세라믹 분말 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 금속 분말이 특히 바람직하다.
- [0038] 분말 형태로 존재할 수 있는 금속의 예에는 알루미늄, 철, 특히 철 카보닐 분말, 크롬, 코발트, 구리, 니켈, 규소, 티탄, 텅스텐 및 대표적인 희토류, 예컨대, Nd, Sm 및 Y가 포함된다. 미분 금속 합금의 예에는 알루미늄, 철, 티탄, 구리, 니켈, 텅스텐 또는 코발트를 기제로 한 고합금 또는 저합금 강철 및 금속 합금이 포함된다. 이미 마감처리된 합금의 분말 또는 개별 합금 성분의 분말 혼합물을 사용할 수 있다. 금속 분말, 금속 합금 분말 및 금속 카보닐 분말도 혼합물로 사용될 수 있다. 옥사이드성 세라믹 분말, 예컨대, Al₂O₃, ZrO₂ 및 Y₂O₃뿐 아니라, 비옥사이드성 세라믹 분말, 예컨대, SiC, Si₃N₄ 및 보다 복잡한 옥사이드 분말, 예컨대, NiZnFe₂O₄, 및 무기 색채 안료, 예컨대, CoAl₂O₄도 적합한 무기 분말이다. 반응성 및 산화 민감성 분말은 특히 구리, 코발트, Ti, W, V, Mg, Mn, Nd, Sm, Y 및 이들의 합금의 분말, 세라믹 분말, 예컨대, AlN 및 Si₃N₄, 및 알루미늄 및/또는 티탄의 합금, 소위 초합금, 예컨대, IN 713C, MAR 246, GMR 235 및 IN 100, 및 주성분 Nd-Fe-B 및 Sm-Co를 갖는, 자석 기술로부터 공지된 합금의 분말을 포함한다.
- [0039] 분말의 입자 크기는 바람직하게는 0.1 μm 내지 50 μm, 보다 바람직하게는 0.3 μm 내지 30 μm이다. 금속 분말, 금속 합금 분말, 금속 카보닐 분말 및 세라믹 분말도 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0040] 성분 C)로서 존재하는 임의의 분산 보조제는 공지된 분산 보조제로부터 선택될 수 있다. 예로는 평균 분자량이 200 내지 600인 올리고머성 폴리에틸렌 옥사이드, 스테아르산, 스테아르아마이드, 하이드록시스테아르산, 지방 알코올, 지방 알코올 설포네이트, 및 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 블록 공중합체뿐만 아니라 폴리이소부틸렌도 있다. 성분 A), B) 및 C)를 기준으로 분산 보조제를 1 부피% 내지 5 부피%의 양으로 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0041] 또한, 열가소성 조성물은 성형 과정에서 혼합물의 유동학적 성질에 유리하게 영향을 미치는 통상의 첨가제 및 가공 보조제도 포함할 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 열가소성 조성물은 150°C 내지 200°C의 온도에서 혼련기 또는 압출기에서 통상의 방식으로 제조될 수 있다(유럽 특허출원 제0413231호 참조). 상기 조성물을 냉각한 후 과립화할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 성분 B)를 용융시키고 성분 A) 및 임의적으로 성분 C)와 혼합하여 성형될 열가소성 조성물을 제조할 수 있다. 예를 들면, 성분 B)를 바람직하게는 150°C 내지 220°C, 특히 170°C 내지 200°C의 온도에서 2축 나사 압출기에서 용융시킬 수 있다. 그 후, 성분 A)를 상기 범위 내의 온도에서 필요한 양만큼 성분 B)의 용융 스트림 내로 계량첨가한다. 유리하게는, 성분 A)는 표면 상의 분산 보조제(들) C)를 포함한다. 그러나, 150°C 내지 220°C의 온도에서 성분 A)의 존재 하에서 성분 B) 및 C)를 용융시켜 상기 열가소성 조성물을 제조할 수도 있다.
- [0043] 사출 성형에 의한 열가소성 성형 조성물의 성형을 위해, 통상의 나사 및 피스톤 사출 성형 기계를 이용할 수 있다. 성형은 60°C 내지 140°C의 온도를 가진 주형에서 일반적으로 175°C 내지 200°C의 온도 및 3000 kPa 내지 20000 kPa의 압력에서 수행된다.
- [0044] 본 발명에 따른 방법에서, 탈형된 생형체를 단계 a)에 따른 용매로 처리한다. 상기 용매의 선택은 결합제 성분 B₂)의 화학적 성질에 의해 좌우된다. 이하, 용매는 단지 몇몇 결합제 성분 B₂)에 대한 예에 의해 특정되고, 다른 결합제 성분 B₂)를 위한 용매는 당업자에게 공지되어 있을 것이다. 적합한 용매들의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.
- [0045] 폴리올레핀은 바람직하게는 비극성 용매, 예를 들면, 웨탄, 헥산, 사이클로헥산, 옥탄 또는 벤진 및 방향족 용

매, 예컨대, 벤젠에 용해된다.

[0046] 폴리아크릴레이트(예를 들면, PMMA) 및 폴리아마이드는 일반적으로 하기 용매들에 용해된다: 에테르, 예컨대, 다이에틸 에테르 또는 테트라하이드로푸란, 케톤, 예컨대, 메틸 에틸 케톤 또는 아세톤, 에스터, 예컨대, 부티로락톤 및 C₁-C₄-알코올, 예컨대, 에탄올.

[0047] 폴리에테르, 예컨대, 폴리테트라하이드로푸란, 폴리-1,3-다이옥시판, 폴리-1,3-다이옥솔란, 폴리에틸렌 옥사이드 또는 폴리프로필렌 옥사이드는 예를 들면, 용매, 예컨대, 테트라하이드로푸란 또는 아세톤, 및 C₁-C₆-알코올, 예컨대, 에탄올 및 이소프로판올에서 용해될 수 있고, 폴리에틸렌 옥사이드는 추가로 물에 용해될 수 있다.

[0048] 물은 비연소성으로 인해 훨씬 더 단순하고 더 환경적으로 적합한 취급을 가능하게 하기 때문에, 물이 결합제 성분 B₂)를 위한 용매로서 사용될 수 있는 경우가 특히 바람직하다.

[0049] 반응성 및/또는 산화 민감성 소결 분말 A를 위해서는, 물을 용매로서 사용하는 경우 바람직하게는 통상의 부식 억제제, 예를 들면, 변경된 포스포네이트, 예컨대, 아미노트라이스(메틸렌포스폰산), 하이드록시에틸아미노다이(메틸렌포스폰산) 또는 포스포노부탄-1,2,4-트라이카복실산(예를 들면, 츠쉬머 & 슈와르츠(Zshimmer & Schwarz)로부터 입수가능함)을 물에 첨가한다.

[0050] 예외적으로 반응성 소결 분말 A는 바람직하게는 비극성 유기 용매, 예컨대, 에테르, 에스터, 아마이드 또는 케톤, 예를 들면, 테트라하이드로푸란, 다이에틸 에테르, 부티로락톤, 다이메틸포름아마이드, 메틸 에틸 케톤 또는 바람직하게는 아세톤으로 처리된다.

[0051] 본 발명에 따른 방법의 단계 a)에서 용매를 사용한 성형물의 처리는 예를 들면, 독일 특허출원 제4337129호에 기재된 바와 같이 윤활제로 오염된 가공된 제품의 세척을 위한 폐쇄된 용매 회로를 갖춘 통상의 장치에서 수행될 수 있다. 용해 작업을 가속화하기 위해, 단계 a)를 바람직하게는 승온, 즉 실온 초과의 온도 내지 용매의 비등 온도, 특히 40°C 내지 120°C에서 수행한다. 환류 하에서 용매의 비등 온도에서 단계 a)를 수행하는 것이 특히 바람직하다.

[0052] 본 발명에 따른 방법의 단계 a)를 위한 결합제 성분 B₁) 또는 제2 결합제로서 사용되는 폴리옥시메틸렌 단독중합체 및 공중합체(POM)는 120°C까지 사실상 모든 통상의 용매들에 대한 저항성을 나타내고 심지어 120°C까지 고온에서 매우 높은 안정성을 여전히 보장한다.

[0053] 성형물 중의 가용성 결합제 성분 B₂)와 용매 중의 가용성 결합제 성분 B₂) 사이의 큰 농도 차이가 본 발명에 따른 방법의 단계 a)의 추출에서 존재하는 경우가 유리하다. 후자는 적재된 용매를 새로운 용매로 자주 교체하고 /하거나 예를 들면, 용해된 추출물을 순환을 통해 추출 물질의 표면으로부터 신속히 제거함으로써 달성될 수 있다.

[0054] 본 발명에 따른 방법의 단계 a)에 따라 용매를 사용하는 처리는 바람직하게는 결합제 성분 B₂)가 성형물로부터 적어도 75%의 정도, 바람직하게는 85%의 정도, 보다 바람직하게는 90%의 정도까지 제거될 때까지 수행된다. 이 상태는 일반적으로 4시간 내지 30시간 후에 달성된다. 필요한 처리 시간은 처리 온도, 결합제 성분 B₂에 대한 용매의 품질, 성분 B₂의 분자량 및 성형체의 크기에 의해 좌우된다.

[0055] 추출 후, 다공성 용매 포화된 생형체는 본 발명에 따른 방법의 단계 b)에 따라 건조되어야 한다. 상기 건조는 통상적인 방식, 예를 들면, 진공 건조 오븐의 이용 또는 가열 캐비넷 상에서의 건조에 의해 달성된다. 건조 온도는 용매의 비등 온도에 의해 좌우되나, 생형체의 품질에 대한 가능한 불리한 결과와 함께 갑작스런 또는 과도하게 빠른 건조 작업의 위험을 피하기 위해 다소 더 낮게 선택되어야 한다. 전형적으로, 상기 건조는 0.5시간 내지 8시간 이내에 완결된다.

[0056] 본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서의 산 처리는 바람직하게는 0.1시간 내지 24시간, 보다 바람직하게는 0.5시간 내지 12시간에 걸쳐 바람직하게는 80°C 내지 180°C 범위 내의 온도에서 수행된다. 필요한 처리 시간은 처리 온도, 처리 대기 중의 산의 농도 및 유형, 및 성형체의 크기에 의해 좌우된다. 통상의 조건 하에서, 결과는 일반적으로 대기(일반적으로 질소) 중의 약 4 부피% 내지 5 부피%의 산 농도이다. 촉매에 의한 결합제-제거를 특히 온화한 방식으로 수행하기 위해, 산의 양을 감소시켜 약 0.1 부피% 내지 1 부피%의 함량을 발생시키는 것이 유리할 수 있다.

[0057] 본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서의 처리에 적합한 산은 예를 들면, 실온에서 이미 기체 상태로 존재하거나

처리 온도에서 적어도 증발가능한 무기산이다. 예로는 할로겐화수소산 및 질산이 있다. 적합한 유기산은 포름산, 아세트산 또는 트라이플루오로아세트산이다. 추가 적합한 산은 BF_3 또는 이것과 유기 에테르의 부가물이다.

[0058] 통상의 담체 기체(불활성 기체, 예를 들면, 질소)가 전술된 산을 위해 사용되는 경우, 상기 담체 기체는 일반적으로 미리 상기 산을 통하여 상기 산으로 적재된다. 따라서, 적재된 담체 기체는 상기 산의 응축을 방지하기 위해 적재 온도보다 적절하게 더 높은 처리 온도에 노출된다. 상기 산은 바람직하게는 계량 장치에 의해 담체 기체 내로 혼합되고, 혼합물은 상기 산이 더 이상 응축할 수 없을 정도로 가열된다.

[0059] 본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서의 처리, 특히 반응성 및/또는 산화 민감성 소결가능한 분말 A에 적합하고 바람직한 추가 산은 실온에서 고체이고 고온(바람직하게는 80°C 내지 200°C의 승화 또는 융점을 갖는 온도를 포함함)에서 승화되거나 용융되고 증발되는 산이다. 옥살산, 바람직하게는 무수 옥살산 또는 옥살산 이수화물이 특히 바람직하다. 포름산, 아세트산 또는 이들의 혼합물 중의 무수 옥살산의 용액을 사용하는 것이 바람직하다.

[0060] 글리옥살산도 적합하다. 벤젠설폰산, 나프탈렌설폰산 및 말레산, 또는 이들의 혼합물도 사용될 수 있다. 이들은 결합제-제거에서 단독으로, 또는 담체 기체, 예컨대, 공기, 질소 또는 영족 기체(noble gas)와 함께 사용될 수 있다.

[0061] 후자 실시양태에서, 사용된 산은 일반적으로 결합제-제거 온도에서 기체 상으로 먼저 전환되고, 기체 상으로부터 남은 결합제에 작용하고, 결합제-제거 장치의 벽에서의 냉각 후 탈승화되거나 고체화된다. 후속 결합제-제거 작업에서, 이들은 기체 상으로 다시 전환되는데, 이것은 상기 산이 상기 장치로부터 효율적으로 제거되지 않는다는 것을 의미한다.

[0062] 계량첨가를 용이하게 하기 위해, 실온에서 고체이고 바람직하게는 200°C 미만의 비등점을 가진 극성 용매 중의 용액의 형태로 고온에서 승화되거나 용융되고 증발되는 전술된 산을 사용하는 것이 적절할 수 있다. 유용한 이러한 극성 용매는 특히 아세톤, 다이옥산, 에탄올 및 아세토니트릴, 특히 유기산, 예컨대, 포름산 및/또는 아세트산을 포함한다.

[0063] 변경된 방법에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서의 산 처리는 실온에서 고체이고 고온, 바람직하게는 100°C 내지 160°C 범위 내의 온도에서 승화되거나 용융되고 증발되는 산을 사용함으로써 수행된다.

[0064] 본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서의 산 처리는 바람직하게는 성형물 중의 잔류 결합제 함량이 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.3 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.2 중량% 미만일 때까지 수행된다.

[0065] 본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서의 산 처리는 종종 촉매에 의한 결합제-제거로도 지칭되고 마찬가지로 유럽 특허출원 제0413231호에 기재된 원리에 의해 작동되는 시판되는 장치에서 수행될 수 있다.

[0066] 이로써 본 발명에 따른 방법에 의해 결합제를 갖지 않는 생성물을 전형적으로 소결에 의해 원하는 성형체, 특히 금속 또는 세라믹 성형체로 전환될 수 있다. 소결은 임의적으로 200°C 내지 600°C의 온도 범위 내에서 5°C/분 내지 10°C/분의 가속화된 가열 속도로 수행될 수 있다.

[0067] 본 발명에 따른 방법은 사실상 잔류물 없이 반응성 금속 또는 세라믹 분말의 생형체를 결합제-제거할 수 있고, 그 결과 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 성형체는 보다 우수한 물질 성질을 가진다. 또한, 본 발명에 따른 방법은 소결로에서 단축된 주기 횟수를 가능하게 하고 이의 유지 요건을 감소시킨다.

[0068] 본 발명은 하기 실시예에 의해 상세히 기재된다.

[0069] 하기 실시예에서, 시험 조성물을 원뿔형 혼합기 내에서 균질화하였고 190°C까지 가열된 실험실용 압출기에서 균질화하고 펠렛화하였다.

실시예 1

[0071] 성형 조성물 1은 하기 조성을 가졌다:

[0072] - 철 카보닐 분말 98 중량%와 니켈 카보닐 분말 2 중량%의 혼합물 56.75 부피%; 및

[0073] - 1,3-다이옥세판 2 몰%를 가진 폴리옥시메틸렌 90 중량%, 및 2000의 몰 질량 및 메틸화에 의해 캡핑된 말단기를 가진 폴리에틸렌 옥사이드 10 중량%를 포함하는 결합제 43.25 부피%.

실시예 2

[0075] 성형 조성물 2는 하기 조성을 가졌다:

- 철 카보닐 분말 98 중량%와 니켈 카보닐 분말 2 중량%의 혼합물 56.75 부피%; 및

- 1,3-다이옥세판 2 몰%를 가진 폴리옥시메틸렌 80 중량%, 및 2000의 몰 질량 및 메틸화에 의해 캡핑된 말단기를 가진 폴리에틸렌 옥사이드 20 중량%를 포함하는 결합제 43.25 부피%.

실시예 3

[0079] 성형 조성물 3은 하기 조성을 가졌다:

- 철 카보닐 분말 98 중량%와 니켈 카보닐 분말 2 중량%의 혼합물 56.75 부피%; 및

- 1,3-다이옥세판 2 몰%를 가진 폴리옥시메틸렌 50 중량%, 및 2000의 몰 질량 및 메틸화에 의해 캡핑된 말단기를 가진 폴리에틸렌 옥사이드 50 중량%를 포함하는 결합제 43.25 부피%.

실시예 4

[0083] 성형 조성물 4는 하기 조성을 가졌다:

- 철 카보닐 분말 98 중량%와 니켈 카보닐 분말 2 중량%의 혼합물 56.75 부피%; 및

- 1,3-다이옥세판 2 몰%를 가진 폴리옥시메틸렌 90 중량%, 및 2000의 몰 질량을 가진 폴리테트라하이드로프란 10 중량%를 포함하는 결합제 43.25 부피%.

실시예 5

[0087] 성형 조성물 5는 하기 조성을 가졌다:

- 7 μm 의 평균 입자 크기를 가진 조성 17-4PH(DIN 1.4542)의 금속 분말 64 부피%; 및

- 1,3-다이옥세판 2 몰%를 가진 폴리옥시메틸렌 80 중량%, 및 2000의 몰 질량 및 메틸화에 의해 캡핑된 말단기를 가진 폴리에틸렌 옥사이드 20 중량%를 포함하는 결합제 36 부피%.

실시예 6

[0091] 성형 조성물 6은 하기 조성을 가졌다:

- 0.3 μm 의 평균 입자 크기를 가진 조성 ZrO₂ - 5 중량% Y₂O₃의 세라믹 분말 47 부피%;

- 1,3-다이옥세판 2 몰%를 가진 폴리옥시메틸렌 80 중량%, 및 34000의 몰 질량을 가진 폴리-1,3-다이옥세판 20 중량%를 포함하는 결합제 51 부피%; 및

- 분산체로서 500의 몰 질량을 가진 에톡실화된 지방 알코올 2 부피%.

실제 성분에 대한 사출 성형 시험

[0096] 실용적 목적을 위한 성형 조성물의 일반적인 적합성의 조사를 복잡하고 무거운 부품(도 1)(위치 1에서 2개의 필름 게이트를 가진 사출 성형된 복잡한 기하구조의 헌지)을 이용하여 수행하였다.

[0097] 도 1은 상부에서의 부품의 정면도, 및 하부에서의 부품의 상면도를 보여주는데, 위치 1은 필름 게이트를 표시하고 위치 2는 부품 자신의 중량으로 인한 균열 부위를 표시한다.

[0098] 상기 부품의 길이는 100 mm이었고, 실시예 1 내지 5의 금속 분말에서 수득된 소결된 부품의 중량은 약 34 g이었고 실시예 6에서는 약 26 g이었다.

[0099] 따라서, 이 부품 자신의 중량이 결합제-제거 후 강도에 대한 상기 평균 요건을 충족시키기 때문에 시험의 결과는 실제로 적절하다는 것이 보장된다.

사출 성형 기계 상의 가공에 대한 연구

[0101] 성형 조성물 1 내지 5를 190°C의 사출 성형 기계의 통 내에서 용융시켰고, 사출 주형을 135°C까지 가열하였다. 세라믹 성형 조성물 6을 175°C의 배럴 온도에서 가공하였다. 일반적으로, 요구된 사출 압력은 약 1900 bar이었고, 높은 PEO 함량 및 2000의 보다 낮은 몰 질량을 가진 성형 조성물 3만이 1100 bar에서 가공될 수 있었다.

[0102] 성형 조성물 1 내지 6은 탈형 후 요구되는 냉각 시간에서 상이하다. 보다 높은 비율의 이차 결합제(20% 이상)

를 가진 성형 조성물은 다소 더 부드럽고 생형체를 온전한 상태로 탈형할 수 있기 위해 보다 더 긴 냉각 시간을 필요로 하였다.

[0103] 모든 조성물 1 내지 6의 가공은 임의의 특정 문제점 없이 가능하였다.

결합제-제거 및 소결에 대한 연구

[0105] 성형 조성물 1 내지 6으로부터 생성된 생형체를 용매에서 전처리한 후, 촉매에 의해 결합제-제거하고, 소결하였다.

[0106] 용매에 의한 결합제-제거를 위해, 생형체를 교반하면서 환류 하에서 3구 플라스크 내에서 비등 용매로 처리하였다. 실시예 1 내지 4의 생형체를 용매에서 7시간, 14시간, 21시간 및 28시간 동안 저장한 후 제거하고 건조하고 중량을 측정하였다. 실시예 5a 및 6으로부터 수득된 생형체를 저장 말기(28시간)에만 다시 중량을 측정하였다.

[0107] 표 1은, 아세톤을 사용하는 용매에 의한 일차 결합제-제거에 대한 이론치 백분율로서 중량 손실에 대한 결과를 보여준다:

표 1

실시예	결합제 조성물 (중량%)	성형물의 중량 손실(이론치에 대한 %)			
		수시간 동안 아세톤을 사용한 처리	7시간	14시간	21시간
1	POM - 10% PEO 2000		59	77	84
2	POM - 20% PEO 2000		70	85	92
3	POM - 50% PEO 2000		71	85	94
4	POM - 10% PTHF 2000		69	81	85
5a	POM - 20% PEO 2000				90
6	POM - 20% PDP 34000				84

[0109]

[0110] 비등 용매에서의 최대 결합제-제거 속도가 성형 조성물 중의 성분 B₂) 20 중량%만의 결합제 함량에서 달성된다는 것은 분명하고, 성형 조성물 중의 가장 높은 PEO 함량을 사용한 실시예 3은 용해 작업과 관련하여 유의하게 더 빠르지 않다. 성형 조성물(실시예 1) 중의 성분 B₂) 10 중량%에서 조차도 제거가 여전히 놀라울 정도로 효율적이다.

[0111]

실시예 6의 성형 조성물의 경우, 백분율 중량 손실은 폴리-1,3-다이옥세판 + 분산제의 총량을 기준으로 한 것이다.

[0112]

성형 조성물 5로부터 만들어진 추가 생형체를, 용매로서의 물 중에서 실시예 5b에 따라 결합제-제거 처리하였다 (표 2 참조):

표 2

실시예	결합제 조성물 (중량%)	성형물의 중량 손실(이론치에 대한 %)			
		수시간 동안 물을 사용한 처리	7시간	14시간	21시간
5b	POM - 20% PEO 2000		54	67	72

[0114]

용매를 사용한 일차 결합제-제거 후 촉매 산에 의한 결합제-제거를, 110°C에서 50 ℓ 실험실용 오븐 내에서 실시예 1 내지 6의 성분들을 사용하여 수행하였다. 불활성화를 위해 500 ℓ /시간(h)의 질소를 퍼징하였고, 1시간 후 30 mL/시간의 HNO₃을 500 mL/시간의 질소로 여전히 퍼징되고 있는 오븐 내에 계량첨가하고 증발시켰다. 6시간의 결합제-제거 시간 후, 폴리아세틸 함량은 모든 성분들로부터 98% 이상의 정도까지 제거되었다.

[0115]

실시예 5a 및 5b의 분말 성형물은 전체적으로 완전하지 않았다: 도면의 정면도에서 우측(도 1의 위치 2) 상의

아암(arm)이 파괴되었다. 보다 더 느리고 훨씬 더 온화한 결합제-제거를 위해 8시간의 산 처리 시간을 이용하여 산 용량을 15 mL/시간까지 감소시킴으로써 온전한 전체적으로 결합제-제거된 성형물을 수득하였다.

[0116] 2-단계 결합제-제거 후 수득된 실시예 1 내지 4의 분말 성형물을, 질소 하에서 몰리브데늄 라이닝(lining) 및 몰리브데늄 소결 요소들을 가진 30 ℥ 소결로에서 소결하였다.

[0117] 소결 곡선은 다음과 같았다:

[0118] - 3°C/분으로 실온부터 600°C까지 가열

[0119] - 600°C에서 보유 시간: 1시간

[0120] - 5°C/분으로 600°C부터 1280°C까지 가열

[0121] - 1280°C에서 보유 시간: 1시간

[0122] - 5°C/분으로 1000°C까지 냉각

[0123] - 오븐으로부터 꺼내어 자연 냉각.

[0124] 잔류 결합제를 함유하는 탈지체에 대해 이 표준 소결 프로그램을 이용하였을 때, 실시예 1 내지 4에 따른 모든 성형 조성물들이 7.59 g/cm³ 이상의 우수한 소결 밀도를 달성할 수 있었다.

[0125] 그 후, 5°C/분 및 10°C/분의 보다 높은 가열 속도를 이용하고 600°C에서의 보유 단계를 이용하지 않음으로써 소결 시험을 수행하였다. 이들 가혹한 조건 하에서 조차도, 잔류 결합제 무함유 분말 성형물로부터 7.59 g/cm³ 이상의 소결 밀도를 가진 우수한 소결된 성형체를 실시예 1 내지 4의 탈지체로부터 수득할 수 있었다.

[0126] 실시예 5a 및 5b(실시예 5a: 아세톤, 실시예 5b: 물)에 따른 2-단계 보다 느린 결합제-제거에 의해 수득된, 성형 조성물 5로 구성된 분말 성형물을 수소 하에서 몰리브데늄 라이닝 및 몰리브데늄 소결 요소들을 갖춘 30 ℥ 소결로에서 소결하였다. 소결 곡선은 다음과 같았다:

[0127] - 5°C/분으로 실온부터 1280°C까지 가열

[0128] - 1380°C에서 보유 시간: 1시간

[0129] - 5°C/분으로 1000°C까지 냉각

[0130] - 오븐으로부터 꺼내어 자연 냉각.

[0131] 실시예 5에 따른 성형물의 경우에도, 임의의 문제점 없이 보다 빠른 소결 프로그램을 이용하여 작업할 수 있었다. 생성된 소결된 성형체는 7.68 g/cm³의 우수한 소결 밀도를 달성하였다.

[0132] 2-단계 결합제-제거 후 수득된 실시예 6의 분말 성형물을 공기 중에서 시판되는 세라믹 소결로에서 소결하였다. 마찬가지로 보유 단계를 갖지 않는 소결 곡선은 다음과 같았다:

[0133] - 5°C/분으로 실온부터 1500°C까지 가열

[0134] - 1500°C에서 보유 시간: 1시간

[0135] - 5°C/분으로 1000°C까지 냉각

[0136] - 오븐으로부터 꺼내어 자연 냉각.

[0137] 생성된 소결된 성형체는 전체적으로 온전하고 결함을 갖지 않았고, 6.05 g/cm³의 우수한 소결 밀도를 가졌다.

[0138] 실시예 1 내지 6은 잔류 결합제의 존재 없이 온전한 소결된 성형체를 제조할 수 있다는 것을 보여준다. 통상적인 느린 연소 프로그램을 이용하여 분배하는 것이 현재 가능하다는 사실에 비추어 볼 때, 상당히 더 짧은 소결 주기를 달성할 수 있다.

[0139] 하기 실시예 7 및 8에는 반응성 분말에 특히 적합한 변경된 방법이 기재되어 있다.

[0140] 비교예 1

[0141] 성형 조성물 7은 하기 조성을 가졌다:

[0142] - 알루미늄 분말 97 중량%와 마그네슘 분말 3 중량%(이들 둘다 18 μm의 평균 입자 크기를 가짐)의 혼합물 54 부

피%; 및

[0143] - 1,3-다이옥세판 2 몰%를 함유하는 폴리옥시메틸렌 87 중량% 및 7개의 에틸렌 옥사이드 유닛을 가진 에톡실화된 C₁₃-C₁₅-옥소 알코올 13 중량%를 포함하는 결합체 46 부피%.

[0144] 이 성형 조성물을 사용하여 사출 성형 기계 상에서 ISO 2740에 따라 인장 시험표본을 제조하였다.

[0145] 140°C에서 500 ℓ /시간의 질소(기술적 등급의 순도) 중에서 HNO₃ 4 부피%를 사용하여 50 ℓ 결합제-제거로에서 통상의 촉매에 의한 결합제-제거 방식으로 상기 인장 시험표본을 10시간 동안 결합제-제거하였다. 결합제-제거 후, 결합제-제거된 인장 시험표본의 표면 상에서 작은 비드 유사 성장물이 발견되었는데, 이것은 아마도 마그네슘과 HNO₃의 반응의 결과로서 형성되었을 것이다.

실시예 7

[0147] 성형 조성물 7의 동일한 인장 시험표본을 환류 하에서 비등 아세톤에서 예비적으로 24시간 동안 결합제-제거하여 에톡실화된 지방 알코올을 침출시켰다. 24시간 후, 92%의 에톡실화된 지방 알코올이 제거되었다.

[0148] 그 후, 140°C에서 승화 디쉬(dish) 상에서 무수 옥살산 80 g을 사용하여 24시간 동안 촉매에 의한 결합제-제거를 수행하였다. 이 2-단계 결합제-제거 후, 결합제-제거된 인장 시험표본의 표면 상에서 성장물이 발견되지 않았다.

[0149] 그 후, 하기 프로그램을 이용하여 성형 조성물 7의 탈지체의 소결을 수행하였다:

[0150] - 산소 하에서 3°C/분으로 실온부터 420°C까지 가열

[0151] - 420°C에서 보유 시간: 1시간, 이어서 질소(이슬점 -50°C)로 교체됨

[0152] - 3°C/분으로 420°C부터 665°C까지 가열

[0153] - 665°C에서 보유 시간: 1시간

[0154] - 5°C/분으로 400°C까지 냉각

[0155] - 오븐으로부터 꺼내어 자연 냉각.

[0156] 소결된 성형체에 대한 하기 분석 결과를 수득하였다(표 3):

표 3

소결된 성형체	비교예 1	실시예 7
소결 밀도	2.36 g/cm ³	2.42 g/cm ³
탄소 함량	0.045%	0.039%
산소 함량	0.30%	0.24%

[0158] 비교예 1의 소결된 성형체는 상기 성장물로 인해 실시예 7에 따른 소결된 성형체보다 훨씬 더 거친 표면을 가졌다. 또한, 실시예 7에 따라 수득된 소결된 성형체는 비교예 1의 소결된 성형체에 비해 감소된 탄소 및 산소 함량 및 더 높은 소결 밀도를 가졌다. 결과적으로, 가공하기에 보다 용이한, 보다 낮은 취성(brITTLE)을 가진 물질을 실시예 7에 따라 제조된 소결된 성형체로부터 제조할 수 있다.

비교예 2

[0160] 성형 조성물 8은 하기 조성을 가졌다.

[0161] - 25 μm의 평균 입자 크기를 가진 2 등급 티탄 분말(DIN 17862 - 3.7035) 64 부피%; 및

[0162] - 1,3-다이옥세판 2 몰%를 가진 폴리옥시메틸렌 90 중량% 및 3500의 몰 질량을 가진 폴리-1,3-다이옥솔란 10 중량%를 포함하는 결합체 36 부피%.

[0163] 이 성형 조성물을 사용하여 사출 성형 기계로 ISO 2740에 따라 인장 시험표본을 제조하였다.

[0164] 140°C에서 500 ℓ /시간의 질소(기술적 등급의 순도) 중에서 HNO₃ 4 부피%를 사용하여 50 ℓ 결합제-제거로에서 통상의 촉매에 의한 결합제-제거 방식으로 상기 인장 시험표본을 6시간 동안 결합제-제거하였다.

[0165] 성형 조성물 8의 동일한 인장 시험표본을 환류 하에서 비등 아세톤에서 예비적으로 24시간 동안 결합제-제거하였다. 24시간 후, 84%의 폴리-1,3-다이옥솔란이 제거되었다. 그 후, 실시예 7에 기재된 바와 같이, 상기 인장 시험표본을 옥살산으로 촉매에 의해 결합제-제거하고 5.0 품질 아르곤 하에서 하기 프로그램을 이용하여 소결하였다:

[0166] - 3°C/분으로 실온부터 600°C까지 가열

[0167] - 600°C에서 보유 시간: 1시간

[0168] - 5°C/분으로 600°C부터 1200°C까지 가열

[0169] - 1200°C에서 보유 시간: 1시간

[0170] - 5°C/분으로 1000°C까지 냉각

[0171] - 오븐으로부터 꺼내어 자연 냉각.

표 4

소결된 성형체	비교예 2	실시예 8	DIN 17862 3.7065	DIN 17862 3.7035
소결 밀도	4.29 g/cm ³	4.33 g/cm ³	-	-
질소 함량	0.035%	0.037%	0.07% 최대	0.05% 최대
탄소 함량	0.15%	0.06%	0.10% 최대	0.06% 최대
산소 함량	0.25%	0.20%	0.30% 최대	0.20% 최대

[0173]

[0174] 결론:

[0175] 본 발명의 실시예 8에 따라 수득된 소결된 성형체는 비교예 2의 소결된 성형체에 비해 감소된 탄소 및 산소 함량 및 보다 높은 소결 밀도를 가졌다. 비교예 2에 따라 수득된 소결된 성형체는 원소 C 및 O의 면에서 DIN 3.7065 표준을 충족시키는 반면, 본 발명의 실시예 8에 따라 수득된 소결된 성형체는 훨씬 더 엄격한 표준 DIN 3.7035를 여전히 충족시킨다.

[0176] 결과적으로, 가공하기에 보다 더 용이한, 보다 낮은 취성을 가진 물질을 실시예 8에 따라 제조된 소결된 성형체로부터 제조할 수 있다.

도면

도면1

