(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0059841
(43) 공개일자 2014년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 59/00 (2006.01) *B22C 1/22* (2006.01)
C04B 35/634 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7008946
(22) 출원일자(국제) 2012년09월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년04월04일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2012/054603
(87) 국제공개번호 WO 2013/035059
국제공개일자 2013년03월14일
(30) 우선권주장
11180380.5 2011년09월07일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
바스프 에스이
독일 데-67056 루드빅샤펜
(72) 발명자
터 마트 요한
독일 68163 만하임 뒤러스트라쎄 101
블로마슈어 마틴
독일 67149 메켄하임 아우프 더 회헤 56
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

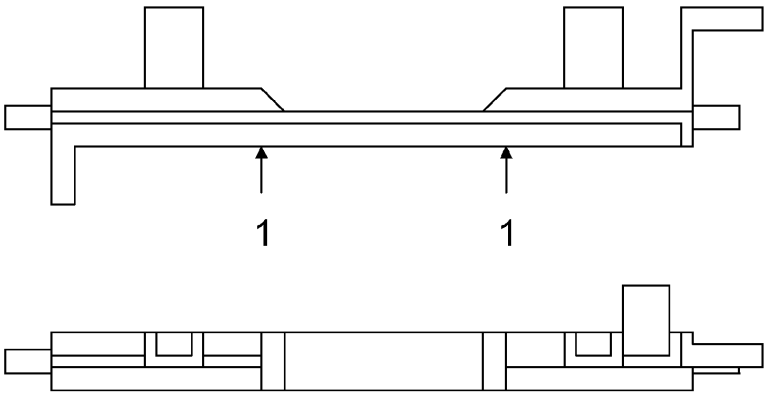
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **분말 사출 성형에서 금속 또는 세라믹 성형물을 제조하기 위한 결합제 및 방법**

(57) 요 약

본 발명은 폴리아세탈, 폴리에터 및 폴리에스터를 기재로 하는 분말상 금속, 금속 합금 또는 세라믹용 결합제, 금속 또는 세라믹 성형물의 제조를 위한 상기 결합제를 포함하는 열가소성 조성물, 상기 결합제의 용도, 및 상기 결합제로부터 성형물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자
울프룸 한스
독일 68163 만하임 란드테일스트라쎄 4
노헤 마리오
독일 67259 호이헬하임 에크바흐링 12
루스 로버트
독일 67067 루드빅샤펜 레바흐벡 18

특허청구의 범위

청구항 1

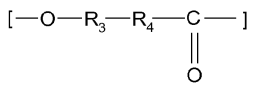
다음을 포함하는, 세라믹 또는 금속 성형물의 제조를 위한 결합제 B:

B_1) 하나 이상의 폴리옥시메틸렌 단독- 또는 공중합체 40 내지 95 중량%,

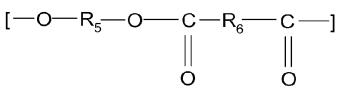
B_2) 폴리-1,3-다이옥솔란, 폴리-1,3-다이옥산, 폴리-1,3-다이옥세판, 폴리테트라하이드로푸란, 폴리-p-다이옥사논 및 그의 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 폴리에터 2 내지 60 중량%, 및

B_3) 하기 화학식 I의 구조 단위를 포함하는 폴리하이드록시알카노에이트; 하기 화학식 II의 구조 단위를 포함하는 중축합물; 하기 화학식 III의 구조 단위를 포함하는 폴리알킬렌 카보네이트; 및 그의 입체이성질체 및 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 지방족 폴리에스터 2 내지 15 중량%(여기서, 성분 B_1), B_2) 및 B_3)의 합은 총 100 중량%가 된다):

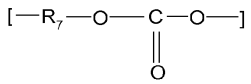
[화학식 I]



[화학식 II]



[화학식 III]



상기 식들에서,

R_3은 $-(CH)_y(CH_2)_xCH_3$ 잔기이고, 여기서 x는 0 내지 2의 정수이고, y는 0 내지 1의 정수이며;

R_4는 $(-CH_2-)_z$ 잔기이고, 여기서 z는 1 내지 5의 정수이며;

R_5는 $(-CH_2-)_m$ 잔기이고, 여기서 m은 2 내지 4의 정수이며;

R_6은 $(-CH_2-)_n$ 잔기이고, 여기서 n은 2 내지 4의 정수이며;

R_7은 (C_1-C_6)-알킬렌 라디칼이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

B_1) 하나 이상의 폴리옥시메틸렌 단독- 또는 공중합체 50 내지 90 중량%;

B_2) 폴리-1,3-다이옥솔란, 폴리-1,3-다이옥세판 및 폴리테트라하이드로푸란, 및 그의 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 폴리에터 5 내지 50 중량%; 및

B_3) 폴리-(C_2-C_4)-알킬렌 카보네이트, 폴리-(C_2-C_4)-알킬렌 숙시네이트, 폴리락티드, 폴리카프로락톤 및 폴리하이드록시부타노에이트, 및 그의 입체이성질체 및 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 지방족 폴리에스터 3 내지

12 중량%(여기서, 성분 B_1), B_2) 및 B_3)의 합은 총 100 중량%가 된다)를 포함하는 결합제 B.

청구항 3

다음을 포함하는, 금속 또는 세라믹 성형물의 제조를 위한 열가소성 조성물:

A) 하나 이상의 무기 소결성 분말 A 40 내지 65 부피%;

B) 다음의 혼합물 35 내지 60 부피%:

B_1) 하나 이상의 폴리옥시메틸렌 단독- 또는 공중합체 40 내지 95 중량%,

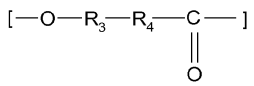
B_2) 폴리-1,3-다이옥솔란, 폴리-1,3-다이옥산, 폴리-1,3-다이옥세판, 폴리테트라하이드로푸란, 폴리-p-다이옥사논 및 그의 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 폴리에터 2 내지 60 중량%, 및

B_3) 하기 화학식 I의 구조 단위를 포함하는 폴리하이드록시알카노에이트, 하기 화학식 II의 구조 단위를 포함하는 중축합물, 하기 화학식 III의 구조 단위를 포함하는 폴리알킬렌 카보네이트, 및 그의 입체이성질체 및 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 지방족 폴리에스터 2 내지 15 중량%; 및

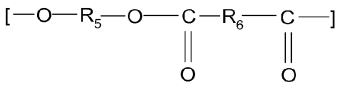
C) 분산보조제 0 내지 5 부피%

(여기서, 성분 A), B) 및 C)의 합은 총 100 중량%가 된다):

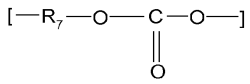
[화학식 I]



[화학식 II]



[화학식 III]



상기 식들에서,

R_3은 $-(CH)_y(CH_2)_xCH_3$ 잔기이고, 여기서 x는 0 내지 2의 정수이고, y는 0 내지 1의 정수이며;

R_4는 $(-CH_2-)_z$ 잔기이고, 여기서 z는 1 내지 5의 정수이며;

R_5는 $(-CH_2-)_m$ 잔기이고, 여기서 m은 2 내지 4의 정수이며;

R_6은 $(-CH_2-)_n$ 잔기이고, 여기서 n은 2 내지 4의 정수이며;

R_7은 (C_1-C_6)-알킬렌 라디칼이다.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

무기 소결성 분말 A가 금속 분말, 금속 합금 분말, 금속 카보닐 분말, 세라믹 분말 및 그의 혼합물로부터 선택되는 열가소성 조성물.

청구항 5

금속 또는 세라믹 성형물의 제조를 위한, 제 3 항 또는 제 4 항에 따른 열가소성 조성물의 용도.

청구항 6

제 3 항 또는 제 4 항에 따른 열가소성 성형 조성물로부터 제조된 금속 또는 세라믹 성형물.

청구항 7

사출 성형, 압출 또는 압축에 의해 성형물을 제공한 후, 결합제를 제거하고, 소결시킴으로써 제 3 항 또는 제 4 항에 따른 열가소성 조성물로부터 금속 또는 세라믹 성형물을 제조하는 방법으로서, 상기 결합제가 다음의 변형 방법 중 하나에 따라 성형물을 처리함으로써 제거되는 방법:

● 1a) 성형물로부터 성분 B_1 및 B_2의 산-촉매 탈지 단계, 및

1b) 200 내지 600 ℃에서 성분 B_3, 및 존재하는 경우, C의 후속 열간 탈지 단계를 포함하는 변형방법 1; 또는

● 2a) 성분 B_1)이 불용성인 용매에 의해 성형물로부터 결합제 성분 B_2) 및 B_3), 및 존재하는 경우, C)의 50 중량% 이상의 추출 단계,

2b) 건조에 의해 성형물로부터 용매의 제거 단계,

2c) 산소 대기에서 140 내지 200 ℃에서 성형물로부터 성분 B_1)의 적어도 부분적인 후속 열간 탈지 단계, 및

2d) 여전히 존재하는 임의 잔류량의 성분 B_1), B_2), B_3) 및/또는 C)의 200 내지 600 ℃에서의 선택적 열간 탈지 단계를 포함하는 변형방법 2; 또는

● 3a) 성분 B_1)이 불용성인 용매에 의해 성형물로부터 결합제 성분 B_2) 및 B_3), 및 존재하는 경우, C)의 적어도 부분적 추출 단계,

3b) 건조에 의해 성형물로부터 용매의 제거 단계,

3c) 성형물로부터 성분 B_1) 및 잔류량의 성분 B_2)의 적어도 부분적인 후속 산-촉매 탈지 단계, 및

3d) 여전히 존재하는 임의 잔류량의 성분 B_1), B_2), B_3) 및/또는 C)의 200 내지 600 ℃에서의 선택적 열간 탈지 단계를 포함하는 변형방법 3.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리아세탈, 폴리에터 및 폴리에스터를 기재로 하는 분말상(pulverulent) 금속 또는 분말상 금속 합금 또는 분말상 세라믹용 결합제, 금속 또는 세라믹 성형물의 제조를 위한, 상기 결합제를 포함하는 열가소성 조성물, 그의 용도, 및 그로부터 성형물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속 또는 세라믹 성형물은, 금속 분말 및/또는 세라믹 분말 이외에 유기 결합제를 포함하는 열가소성 조성물의 사출 성형, 압출 또는 압축 성형에 의해 제조될 수 있다. 이들은 높은 충전제 함량을 갖는 유기 중합체 성형 조성물이다.

[0003] 열가소성 조성물이 성형되어 그린 성형체(green part)를 제공한 후, 유기 결합제는 1차 탈지(debinding)에서 부분적으로 제거되고, 생성된 탈지된 그린 성형체(= 탈지 성형체(brown part))는 추가로 처리된다.

[0004] 탈지 성형체는 여전히 1차 탈지시 제거되지 않은 결합제 성분을 포함한다. 상기 잔류 결합제는 성형물 내에서 분말 입자들을 결합시키며, 전형적으로 열 분해에 의해 제거된다.

[0005] 수득된 완전히 탈지된 탈지 성형체(= 화이트 성형체(white part))는 소결된다. 항상은 아니지만, 종종, 잔류

결합제의 열 분해는 소결 주기에 통합된다.

[0006] 분말 사출 성형 방법에 있어 제 1 결합제는 일반적으로 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 왁스의 혼합물을 기재로 한다. 이 경우, 그린 바디(green body)를 먼저 용융시켜 왁스를 제거하고, 잔류 결합제는 저속 열분해(slow pyrolysis)에 의해 연소된다. 용융시, 그린 성형체는, 용융의 결과로서 실질적으로 그린 강도(green strength)가 없기 때문에 분말층(powder bed) 내에 도입되어야 한다. 열간 탈지(thermal debinding)를 위한 후속 결합제 시스템은 용융을 수반하지 않는데, 그 이유는 그린 성형체의 분말내로의 고비용의 불편한 매립과 이어지는 파내기(excavation)가 지나치게 시간 소모적이기 때문이다.

[0007] 전형적으로, 완전 열간 탈지를 위한 개선된 결합제 시스템은, DE 199 25 197 호에 기술된 바와 같이, 여러 성분들, 예를 들면, 폴리옥시메틸렌(POM), 폴리프로필렌, 왁스 및 수지로 이루어진다. 이들 성분들은 상이한 온도에서 가열시 성형체로부터 서서히 방출되어서, 전형적으로 비교적 소량의 결합제 구성성분은 400 ℃ 이상까지 여전히 존재하며 잔류 결합제인 것으로 간주될 수 있다. 전적으로 열간 탈지는 1 내지 3 일이 소요되므로, 대단히 느리다.

[0008] 더 개선된 공정은 용매 탈지 공정으로, 여기서는 상이한 용해도를 갖는 결합제 성분들을 포함하는 결합제 시스템을 사용한다. 그린 성형체의 탈지의 경우, 1개의 결합제 성분을 먼저 용매 추출로 제거한 후, 용매에 불용성이거나 또는 거의 용해되지 않는 남아 있는 잔류 결합제 성분을 이어서 저속 열 분해에 의해 성형물로부터 제거한다(예를 들면, US 4,197,118 호 또는 EP 501 602 호). 상기 과정동안, 잔류 결합제의 용융온도 범위를 거치게 되며, 결과적으로 분말 성형물의 소성 변형이 불가피하게 된다.

[0009] WO 2011/016718 A1 호는 성형 조성물이 중합체, 예를 들면, 폴리옥시메틸렌(POM 또는 달리 폴리아세탈) 및 중합체(몰질량 < 300 g/몰, 융점 > RT)에 대한 비중합체성 용매로 이루어진 결합제 혼합물을 사용하여 금속 또는 세라믹 소결 분말로부터 생성되는 금속 또는 세라믹 성형물의 제조 방법을 기술하고 있다. 상기 결합제는 바람직하게는 각 경우에 5 중량% 이상의 중합체 및 비중합체성 용매를 포함한다. 비중합체성 용매는 증발되거나(예를 들면, 69 내지 130 ℃에서) 또는 다른 용매에 의해 성형 조성물로부터 침출되거나 또는 희석될 수 있다. 잔류 중합체는 바람직하게는 200 ℃ 이상에서 열간 탈지에 의해 제거된다. 금속 분말, 카프로락탐과 함께 결합제 성분으로서 POM(50:50 중량 비)을 사용한 예에서, 69 내지 130 ℃에서의 증발 및 240 ℃ 이상에서의 열간 탈지를 사용하는 2-단계 열간 탈지가 개시되어 있다.

[0010] 상기 방법에서는, 상기 결합제가, 소결 분말과 혼합될 때 및 사출 성형기에서의 가공 동안에, 이미 비중합체성 용매를 증발시키기는 것이 불리하다. 저분자량 성분은 그린 성형체 표면에서 배출되어 사출 금형을 오염시킨다. 또한, 그린 성형체 강도가 현저하게 감소된다.

[0011] 공기의 존재하에 160 내지 220 ℃의 온도에서, 또는 질소의 존재하에 300 내지 360 ℃에서 세라믹 분말의 상기 예를 이용하여 폴리옥시메틸렌 결합제를 사용한 완전 열간 결합제 제거도 또한 기술되어 있다(US 5,080,846 A 호 및 WO 91/07364 A1 호).

[0012] 문헌 [Y. Kankawa, Journal of the Japan Society of Powder Metallurgy 43/7, 840-845 (1996)]은 300 내지 320 ℃에서 결합제 성분으로서 다른 물질들중에서 폴리아세탈을 사용하여 금속 분말(SUS316L)의 공기중 열간 탈지에 대한 연구를 보고하고 있다.

[0013] 상기에서 이미 상술한 바와 같이, 전적으로 열간 결합제 제거는 매우 느리며, 금속 성형 조성물의 열간 탈지시 온도(200 ℃ 이상)가 폴리아세탈의 용융온도 범위(160 내지 170 ℃)보다 매우 높은 온도 범위에 들기 때문에 성형물의 변형이 매우 빈번하게 일어난다.

[0014] 또한, 산소 대기중 열간 탈지는, 세라믹 분말과 달리, 금속 분말을 사용하는 경우에 문제가 되는데, 그 이유는 분말 표면이 일반적으로 공정 중에 산화되므로 소결된 성형물의 질 및 본래의 모습이 손상되기 때문이다.

[0015] 선행 기술에 따른 그린 성형체를 탈지하기 위한 다른 방법은 승온에서 가스상의 산-함유 대기중에서의 그린 성형체 처리에 의한 촉매 탈지(catalytic debinding)를 기본으로 한다. 촉매 탈지를 위한 성형 조성물은 훨씬 적은 잔류 결합제를 요한다. 일반적으로, 잔류 결합제 함량은 약 10%이며, 나머지는 전형적으로 폴리아세탈로 이루어진다.

[0016] EP-A 0 413 231 호는, 예를 들면, 소결성 무기 분말 및 결합제로서 폴리옥시메틸렌의 혼합물을 그린 바디로 성형하고, 이어서 가스상의 산-함유, 예를 들면, 트라이플루오르화 붕소- 또는 HNO_3-포함 대기 중에서 그린 바디를 처리함으로써 결합제를 제거하는 무기 소결 성형물의 제조 방법을 개시하고 있다. 이어서, 상기와 같이 처

리된 그린 바디를 소결한다. 소결성 분말의 예는 Al_2O_3, ZrO_2, Y_2O_3와 같은 산화물 세라믹 분말, 및 SiC, Si_3N_4와 같은 비산화물 세라믹 분말 둘 다, 및 금속 분말이다.

[0017] 그러나, POM으로만 이루어지는 결합제 상을 사용하여서는, 탈지 성형체 강도가 전체적으로 만족스럽지 못하고 소결 밀도가 너무 낮기 때문에 사실상 만족스러운 결과가 수득되지 않는다.

[0018] EP-A 0 444 475 호는 세라믹 성형체에 적합하며, 폴리옥시메틸렌 이외에, 추가의 가용성 중합체로서, 폴리-1,3-다이옥솔란, 폴리-1,3-다이옥산 또는 폴리-1,3-다이옥세판, 또는 폴리옥시메틸렌에 분산되는 중합체로서, 지방족 폴리우레탄, 지방족 폴리에폭시드, 폴리(C_2-C_6-알킬렌 옥사이드), 지방족 폴리아미드 또는 폴리아크릴레이트, 또는 그의 혼합물을 포함하는 결합제 조성물을 기술하고 있다.

[0019] EP 0 465 940 A1 호 및 DE 100 19 447 A1 호는 소결성 분말상 금속 또는 분말상 금속 합금 이외에, 결합제로서 폴리옥시메틸렌 단독- 또는 공중합체 및 그와 비혼화성인 중합체의 혼합물을 포함하는, 금속 성형체의 제조를 위한 열가소성 성형 조성물을 기술하고 있다. 유용한 추가의 중합체로는 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 및 또한 PMMA와 같은 메타크릴성 에스터의 중합체가 포함된다(EP 0 465 940 A1 호). DE 100 19 447 A1 호는 금속 및 세라믹 성형체의 제조를 위한 무기 물질 분말용 결합제를 기술하고 있으며, 상기 결합제는 폴리옥시메틸렌 단독- 또는 공중합체들의 혼합물, 및 폴리테트라하이드로푸란, 및 C_{2-8}-올레핀, 비닐방향족 단량체, 지방족 C_{1-8}-카복실산의 비닐 에스터, 비닐 C_{1-8}-알킬 에터 또는 C_{1-12}-알킬 (메트)아크릴레이트로부터 생성된 하나 이상의 중합체로 이루어진 중합체 시스템을 포함한다.

[0020] WO 2008/006776 A1 호는 금속 성형체의 제조를 위한 무기 금속 분말용 결합제를 기술하고 있으며, 상기 결합제는 폴리옥시메틸렌 단독- 또는 공중합체들의 혼합물, 및 C_{2-8}-올레핀 및 폴리-1,3-다이옥세판 또는 폴리-1,3-다이옥솔란으로부터 이루어진 중합체 시스템이다.

[0021] 전술한 폴리옥시메틸렌 결합제 시스템을 사용하는 경우, 그린 성형체는 승온에서, 예를 들면, 할로겐화 수소, 폼산 또는 질산의 가스상의 산-함유 대기에서 그린 성형체의 처리에 의해 촉매적으로 탈지된다. 이에 의해 폴리옥시메틸렌 단독- 또는 공중합체가 잔류물없이 탈중합된 후, 잔류 중합체의 열간 잔류물 탈지가 이어진다. 여기서, 또한, 잔류 결합제의 용융온도 범위를 거치게 되며, 결과적으로 분말 성형물의 특정 수준의 소성 변형이 불가피하게 된다. 제 1 결합제의 촉매적 제거후 잔류 결합제 함량은 일반적으로 약 10%이므로, 제 1 결합제의 용매 탈지(여기서, 잔류 결합제 함량은 전형적으로 30 내지 70%이다)후 보다 낮다. 더 낮은 잔류 결합제 함량은 성형물의 소성 변형이 전형적으로 덜 두드러진다는 이점을 갖는다.

[0022] 옥살산을 사용한 성형물의 촉매 탈지가 WO 94/25205 호에 기술되어 있다. 그러나, 옥살산을 사용한 촉매 탈지는 HNO_3와 직접 비교할 때 훨씬 더 느리고, 고체 형태의 옥살산의 계량 첨가는 문제가 되므로, 지금까지 그의 산업적 사용은 없었다.

[0023] US 2008/0075620 A1 호는 제 1 결합제 성분으로서 폴리에터, 폴리락티드 및/또는 지방족 폴리카보네이트를 제거하기 위해 오존을 사용한, 분말 사출 성형에 의해 수득된 성형물의 촉매 탈지를 기술하고 있다. 폴리아세탈을 기재로 하는 폴리에터 성분이 바람직하다. 결합제 상은 또한 제 1 결합제 성분보다 높은 열 분해 온도를 갖는 제 2 결합제를 포함할 수 있으며, 이것은 후속 탈지 단계에서 제거된다. 제 2 결합제는 바람직하게는 폴리스티렌 및/또는 폴리올레핀이다. 결합제 상 중 제 1 성분의 비율을 20 중량% 이상이다. 폴리에터 또는 폴리아세탈 및 폴리에스터를 포함하는 결합제들의 혼합물은 더 이상 상세하게 기술되어 있지 않다.

[0024] US 2008/0227906 A1 호는 바람직하게는 지방족 폴리에스터 및/또는 폴리에터를 기재로 하는 제 1 결합제 성분을 제거하기 위해 알칼리성 가스, 예를 들면, 암모니아를 사용한, 분말 사출 성형에 의해 수득된 성형물의 촉매 탈지를 기술하고 있다. 폴리에스터, 특히 폴리카보네이트 및 폴리하이드록시산, 예를 들면, 폴리글리콜라이드 및 폴리락티드가 바람직하다. 상기 결합제 상은, 제 1 결합제보다 높은 분해 온도를 가지며 더 고온에서 후속 탈지 단계에서 제거되는 제 2 결합제를 포함할 수 있다. 제 2 (잔류) 결합제는 바람직하게는 폴리스티렌 및/또는 폴리올레핀이다. 결합제 상 중의 제 1 결합제의 비율은 20 중량% 이상이다. 폴리에터 및 폴리에스터를 포함하는 결합제의 혼합물은 더 이상 상세히 기술되어 있지 않다.

[0025] 알칼리성 가스로 폴리카보네이트를 제거하기 위한 다른 탈지 공정이 US 2008/0226489 A1 호에 기술되어 있다.

[0026] 선행 기술에 따르면, 잔류 결합제는 예외없이 열 분해에 의해 제거된다. 성형물로부터 잔류 결합제의 제거에 필요한 온도는 선택된 중합체 및 가열로(furnace) 보호 가스의 선택에 따라 달라지지만, 전형적으로 300 내지

600 ℃, 특히 400 내지 500 ℃의 온도 범위 이내이다.

[0027] 잔류물 탈지는, 특히 잔류 결합제 함량이 30 중량% 이상인 경우, 특별히 잔류물 탈지 목적으로 설치된 가열로에서 별도로 일어날 수 있다. 이것은, 우선적으로 더 차가운 부위에 모이고 세척 작업에 의해 규칙적으로 제거되어야 하는 열분해된 유기 물질에 의해 소결로가 오염되지 않을 수 있다는 이점을 갖는다. 또한, 소결로에서 잔류 결합제의 열분해 없이, 더 신속한 가열 및 따라서 더 짧은 주기 시간 및 소결 시스템의 더 높은 용량이 가능하다.

[0028] 상기 성분 제조자는 현재 매우 초기 단계에서 어떤 1차 탈지 방법을 사용하고자 하는지를 결정해야 하며; 시스템 문제가 즉시 발생한다. 따라서, 촉매 탈지를 이용하고 소결로에서 잔류 결합제를 제거하는 제조자들이 있다. 또한 1차 용매 탈지에 이어서 최종 소결 전에 연소로(burnout furnace)에서 잔류 결합제의 열분해를 선호하는 제조자, 및 또한 1차 용매 탈지 후에 소결로에서 탈지 성형체 중 잔류 결합제를 제거하는 제조자도 있다.

[0029] 촉매 탈지를 위한 즉시 사용가능한(ready-to-use) 과립들은 시판된다. 용매 탈지 작업자들은 일반적으로 후방-통합되며, 구입한 분말 및 결합제 성분들로부터 그들 스스로 과립을 제조한다; 그러나, 용매 탈지를 위한 제 1의 즉시 사용가능한 과립도 또한 이미 시판중이다.

[0030] 시스템 선택은, 용매 탈지 플랜트의 후방-통합 작업자가 상이한 금속 합금 및 또한 세라믹의 광범위한 선택하에 상업적으로 시판되는 성형 조성물, 예를 들면, 촉매 탈지를 위한 과립을, 적어도 상당한 재정적 투자하에서만 제조 용이성으로 이끌 수 있다는 잠재적 단점을 갖는다.

[0031] 따라서, 후방-통합 제조자는 내부의 고비용의 제품 개발과 추가의 새로운 탈지 플랜트에 대한 투자 사이에서 선택하거나, 또는 완고한 방식으로 더 작은 제품 범위로 자체를 제한해야 한다.

[0032] 따라서, 본 발명의 목적은 보편적으로 및 융통성있게 이용가능하고 따라서 결합제 제거를 위한 표준 방법의 자유로운 선택을 가능하게 하는, 금속 또는 세라믹 성형물의 제조를 위한 개선된 결합제를 개발하는 것이다.

발명의 내용

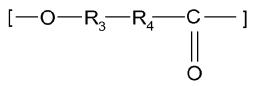
[0033] 본 발명은, 다음을 포함하는, 세라믹 또는 금속 성형물의 제조를 위한 결합제 B를 제공한다:

[0034] B_1) 하나 이상의 폴리옥시메틸렌 단독- 또는 공중합체 40 내지 95 중량%;

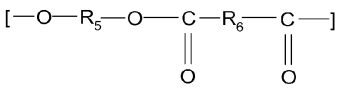
[0035] B_2) 폴리-1,3-다이옥솔란, 폴리-1,3-다이옥산, 폴리-1,3-다이옥세판, 폴리테트라하이드로푸란, 폴리-p-다이옥사논 및 그의 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 폴리에터 2 내지 60 중량%;

[0036] B_3) 하기 화학식 I의 구조 단위를 포함하는 폴리하이드록시알카노에이트, 하기 화학식 II의 구조 단위를 포함하는 중축합물, 하기 화학식 III의 구조 단위를 포함하는 폴리알킬렌 카보네이트, 및 그의 입체이성질체 및 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 지방족 폴리에스터 2 내지 15 중량%(이때, 성분 B_1), B_2) 및 B_3)의 합은 총 100 중량%가 된다):

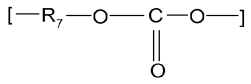
[0037] [화학식 I]

[0038] 

[0039] [화학식 II]

[0040] 

[0041] [화학식 III]

[0042] 

[0043] 상기 식들에서,

[0044] R_3은 $-(CH)_y(CH_2)_xCH_3$ 잔기이고, 여기서 x는 0 내지 2의 정수이고, y는 0 내지 1의 정수이며;

[0045] R_4는 $(-CH_2-)_z$ 잔기이고, 여기서 z는 1 내지 5의 정수이며;

[0046] R_5는 $(-CH_2-)_m$ 잔기이고, 여기서 m은 2 내지 4의 정수이며;

[0047] R_6은 $(-CH_2-)_n$ 잔기이고, 여기서 n은 2 내지 4의 정수이며;

[0048] R_7은 (C_1-C_6)-알킬렌 라디칼이다.

[0049] 성분 B_1)의 비율은 결합제 B)의 총량을 기준으로, 바람직하게는 50 내지 90 중량%, 보다 바람직하게는 50 내지 80 중량%이다.

[0050] 성분 B_2)의 비율은 결합제 B)의 총량을 기준으로, 바람직하게는 5 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 15 내지 45 중량%이다.

[0051] 성분 B_3)의 비율은 결합제 B)의 총량을 기준으로, 바람직하게는 3 내지 12 중량%, 보다 바람직하게는 4 내지 10 중량%이다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1은 본 발명의 사출 성형물을 사용한 구조 요소의 입면도(위) 및 평면도(아래)를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 성분 B_1)의 폴리옥시메틸렌 단독- 또는 공중합체(POM)는 공지되어 있으며, 상업적으로 시판도 한다. 단독중합체는, 바람직하게는 적합한 촉매의 존재하에서, 전형적으로 폼알데하이드 또는 트라이옥산을 중합시켜 제조된다. 본 발명에 있어 바람직한 폴리옥시메틸렌 공중합체는 또한 주 단량체로서 트라이옥산 및 다른 환상 또는 선형 포르말, 또는 다른 폼알데하이드 공급원을 포함한다. 용어 "주 단량체"는 단량체들의 총량, 즉, 주 단량체 및 공단량체의 합 중의 상기 단량체들의 비율이 단량체들의 총량 중 공단량체의 비율보다 크다는 사실을 나타내기 위한 것이다. 매우 일반적으로, 상기 POM 중합체는 중합체 주쇄 중에 50 몰% 이상의 반복 $-CH_2O-$ 단위를 갖는다. 적합한 폴리옥시메틸렌 공중합체는 EP-A 0 446 708 호(3 페이지, 39 행부터 4 페이지 31 행까지)에 기술되어 있다. 폴리아세탈은, 예를 들면, 울트라폼(Ultraform, 등록상표)의 상표명 하에 BASF로부터 및 호스타폼(Hostaform, 등록상표)의 상표명 하에 티코나(Ticona)로부터 시판된다.

[0054] 적합한 성분 B_2)는 폴리-1,3-다이옥솔란, 폴리-1,3-다이옥산, 폴리-1,3-다이옥세판, 폴리테트라하이드로푸란, 폴리-p-다이옥사논 및 그의 공중합체로부터 선택된 폴리에터이다. 성분 B_2)는 산 촉매작용 하에서 적어도 부분적으로 분해될 수 있다. 폴리에터 B_2)의 평균 분자량(중량 평균)은 바람직하게는 600 내지 100,000 g/몰, 특히 2000 내지 60,000 g/몰이다.

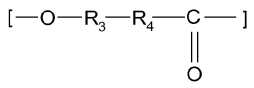
[0055] 전술한 폴리에터 B_2) 중에서, 폴리-1,3-다이옥솔란, 폴리-1,3-다이옥세판 및 폴리테트라하이드로푸란이 바람직하다.

[0056] 상응하는 제품들은 상업적으로 시판하거나 제조하기에 용이하다. 폴리테트라하이드로푸란은 폴리THF(PolyTHF, 등록상표)의 상표명 하에 BSAF로부터 구입할 수 있으며; 폴리-p-다이옥사논은 레소머(Resomer, 등록상표)의 상표명 하에 에보니크(Evonik)로부터 입수할 수 있다.

[0057] 특히 1,3-다이옥세판, 1,3-다이옥산 및 1,3-다이옥솔란을 기재로 하는 폴리에터에 대한 상응하는 제조 공정은 폴리아세탈에 대해 이미 기술된 방법과 유사하게 진행되며, 당해 분야에 숙련된 자에게 공지되어 있으므로, 여기서 더 상술할 필요가 없다. 상이한 폴리에터 및/또는 상이한 분자량의 폴리에터의 혼합물을 사용하는 것도 또한 가능하다.

[0058] 적합한 성분 B_3)는 원칙적으로 모두 지방족 폴리에스터이다. 하기 화학식 I의 구조 단위를 포함하는 폴리하이드록시알카노에이트, 및 그의 혼합물, 그의 입체이성질체 및 그의 공중합체가 특히 적합하다:

[0059] [화학식 I]

[0060] 

[0061] 상기 식에서,

[0062] R_3은 $-(CH)_y(CH_2)_xCH_3$ 잔기이고, 여기서 x는 0 내지 2의 정수이고, y는 0 내지 1의 정수이며, R_4는 $(-CH_2-)_z$ 잔기이고, 여기서 z는 1 내지 5의 정수이다.

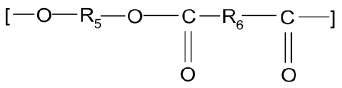
[0063] 상기 폴리하이드록시알카노에이트의 예는 폴리글리콜라이드, 폴리락티드, 폴리-4-하이드록시부타노에이트, 폴리-3-하이드록시부타노에이트, 폴리-3-하이드록시발레레이트, 폴리-3-하이드록시헥사노에이트 및 폴리카프로락톤이다.

[0064] 공중합체의 예는 (L,D)-폴리락티드의 코폴리에스터, 또는 3-하이드록시발레레이트 또는 3-하이드록시헥사노에이트와 전술한 하이드록시부타노에이트의 코폴리에스터, 또는 폴리글리콜라이드, 폴리락티드 및 폴리카프로락톤의 코폴리에스터이다. 폴리글리콜라이드는, 예를 들면, 쿠레다(Kureda)에서 크레덕스(Kuredux, 등록상표)의 상표명하에 판매되고; 다양한 L-D 비의 폴리락티드는 잉게오(Ingeo, 등록상표)의 상표명하에 네이처웍스(Natureworks)에서 공급하며; 글리콜라이드, L- 및 D-락티드 및 카프로락톤의 매우 다양한 공중합체는 레소머(등록상표)의 상표명하에 에보니크에서 공급한다. 폴리카프로락톤은 카파(CAPA, 등록상표)의 상표명하에 퍼스토프(Perstorp)에서 입수할 수 있다.

[0065] 폴리-3-하이드록시부티레이트-코-4-하이드록시부티레이트는 특히 메타볼릭스(Metabolix)로부터 알려져 있다. 이들은 미렐(Mirel, 등록상표)의 상표명하에 시판된다. 폴리-3-하이드록시부티레이트-코-3-하이드록시헥사노에이트는 P&G 또는 카네카(Kaneka)로부터 알려져 있다. 폴리-3-하이드록시부티레이트는, 예를 들면, 바이오사이클(Biocycle, 등록상표)의 상표명 하에 PHB 인더스트리얼에서 및 엔맷(Enmat, 등록상표)의 상표명하에 티아난(Tianan)에서 시판된다.

[0066] 우수한 적합성을 갖는 다른 지방족 폴리에스터는 하기 화학식 II의 구조 단위를 포함하는, 다이카복실산과 다이올의 중축합물, 및 그의 혼합물 및 그의 공중합체이다:

[0067] [화학식 II]

[0068] 

[0069] 상기 식에서,

[0070] R_5는 $(-CH_2-)_m$ 잔기이고, 여기서 m은 2 내지 4의 정수이며, R_6은 $(-CH_2-)_n$ 잔기이고, 여기서 n은 2 내지 4의 정수이다.

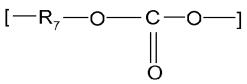
[0071] 상기 중축합물의 예는 폴리에틸렌 말로네이트 및 폴리부틸렌 말로네이트, 폴리에틸렌 숙시네이트 및 폴리부틸렌 숙시네이트, 폴리에틸렌 글루타레이트 및 폴리부틸렌 글루타레이트, 폴리에틸렌 아디페이트 및 폴리부틸렌 아디페이트이다.

[0072] 적합한 폴리부틸렌 숙시네이트 및 폴리부틸렌 숙시네이트-코-아디페이트는, 예를 들면, 바이오놀레(Bionolle, 등록상표)의 상표명하에 쇼와 덴코(Showa Denko)에서 시판한다. 폴리에틸렌 숙시네이트 및 폴리에틸렌 숙시네

이트-코-아디페이트는 루네어(Lunare) SE(등록상표)의 상표명 하에 니폰 쇼쿠바이(Nippon Shokubai)에서 공급한다.

[0073] 다른 적합한 폴리에스터는 하기 화학식 III의 구조 단위를 포함하는 지방족 폴리알킬렌 카보네이트, 및 그의 혼합물 및 그의 공중합체이다:

[0074] [화학식 III]

[0075] 

[0076] 상기 식에서,

[0077] R_7은 (C_1-C_6)-알킬렌 라디칼이다.

[0078] 상기 폴리알킬렌 카보네이트의 예는 폴리에틸렌 카보네이트 및 폴리프로필렌 카보네이트이다. 적합한 폴리에틸렌 카보네이트 및 폴리프로필렌 카보네이트는, 예를 들면, QPAC(등록상표)의 상표명 하에 엠파워 머티리얼스 인코포레이티드(Empower Materials Inc.)에서 공급한다.

[0079] 지방족 폴리에스터 B_3)는 일반적으로 2000 내지 1,000,000, 바람직하게는 20,000 내지 100,000의 분자량(중량평균)을 갖는다.

[0080] 폴리에스터 B_3)는 바람직하게는 폴리-(C_2-C_4)-알킬렌 카보네이트, 폴리-(C_2-C_4)-알킬렌 숙시네이트, 폴리락티드, 폴리카프로락톤 및 폴리하이드록시-부타노에이트로부터 선택된다.

[0081] 본 발명의 바람직한 태양에서, 다음을 포함하는, 세라믹 또는 금속 성형물의 제조를 위한 결합제 B가 제공된다:

[0082] B_1) 하나 이상의 폴리옥시메틸렌 단독- 또는 공중합체 50 내지 90 중량%;

[0083] B_2) 폴리-1,3-다이옥솔란, 폴리-1,3-다이옥세판 및 폴리테트라하이드로푸란, 및 그의 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 폴리에터 5 내지 50 중량%;

[0084] B_3) 폴리-(C_2-C_4)-알킬렌 카보네이트, 폴리-(C_2-C_4)-알킬렌 숙시네이트, 폴리락티드, 폴리카프로락톤 및 폴리하이드록시부타노에이트, 및 그의 입체이성질체 및 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 지방족 폴리에스터 3 내지 15 중량%(여기서, 성분 B_1), B_2) 및 B_3)의 합은 총 100 중량%가 된다).

[0085] 본 발명은 또한 다음을 포함하는, 금속 또는 세라믹 성형물의 제조를 위한 열가소성 조성물을 제공한다:

[0086] A) 하나 이상의 무기 소결성 분말 A 40 내지 65 부피%;

[0087] B) 다음의 혼합물 35 내지 60 부피%:

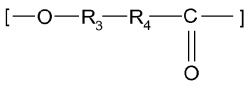
[0088] B_1) 하나 이상의 폴리옥시메틸렌 단독- 또는 공중합체 40 내지 95 중량%,

[0089] B_2) 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리-1,3-다이옥솔란, 폴리-1,3-다이옥산, 폴리-1,3-다이옥세판, 폴리테트라하이드로푸란, 폴리-p-다이옥사논 및 그의 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 폴리에터 2 내지 60 중량%,

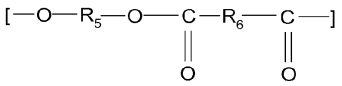
[0090] B_3) 하기 화학식 I의 구조 단위를 포함하는 폴리하이드록시알카노에이트, 하기 화학식 II의 구조 단위를 포함하는 중축합물, 하기 화학식 III의 구조 단위를 포함하는 폴리알킬렌 카보네이트, 및 그의 입체이성질체 및 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 지방족 폴리에스터 2 내지 15 중량;

[0091] C) 분산보조제 0 내지 5 부피% (이때, 성분 A), B) 및 C)의 합은 총 100 중량%가 된다):

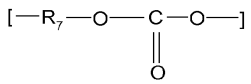
[0092] [화학식 I]

[0093] 

[0094] [화학식 II]

[0095] 

[0096] [화학식 III]

[0097] 

[0098] 상기 식들에서,

[0099] R_3은 $-(CH)_y(CH_2)_xCH_3$ 잔기이고, 여기서 x는 0 내지 2의 정수이고, y는 0 내지 1의 정수이며;

[0100] R_4는 $(-CH_2-)_z$ 잔기이고, 여기서 z는 1 내지 5의 정수이며;

[0101] R_5는 $(-CH_2-)_m$ 잔기이고, 여기서 m은 2 내지 4의 정수이며;

[0102] R_6은 $(-CH_2-)_n$ 잔기이고, 여기서 n은 2 내지 4의 정수이며;

[0103] R_7은 (C_1-C_6)-알킬렌 라디칼이다.

[0104] 무기 소결성 분말 A는 모든 알려진 적합한 무기 소결성 분말로부터 선택될 수 있다. 상기 분말은 바람직하게는 금속 분말, 금속 합금 분말, 금속 카보닐 분말, 세라믹 분말 및 그의 혼합물로부터 선택된다.

[0105] 분말 형태에 존재할 수 있는 금속의 예로는 알루미늄, 철, 특히 철 카보닐 분말, 크롬, 코발트, 구리, 니켈, 실리콘, 티타늄 및 텅스텐이 포함된다. 분말상 금속 합금의 예로는 알루미늄, 철, 티타늄, 구리, 니켈, 텅스텐 또는 코발트를 기재로 하는 고- 또는 저-합금강 및 금속 합금이 포함된다. 이들은 이미 완성된 합금, 예를 들면, IN713C, GMR 235 및 IN 100과 같은 초합금, 및 주 구성성분 Nd-Fe-B 및 Sm-Co를 사용하여 자석 기술로부터 알려진 합금의 분말, 및 개개 합금 구성성분의 분말 혼합물 둘 다를 포함한다. 금속 분말, 금속 합금 분말 및 금속 카보닐 분말도 또한 혼합물에 사용될 수 있다.

[0106] 적합한 무기 분말은 또한 Al_2O_3, ZrO_2, Y_2O_3와 같은 산화물 세라믹 분말, 뿐 아니라 SiC, Si_3N_4와 같은 비산화물 세라믹 분말, 및 $NiZnFe_2O_4$와 같은 추가 복합 산화물 분말, 및 또한 $CoAl_2O_4$와 같은 무기 컬러 안료이다.

[0107] 전술한 분말의 입자 크기는 바람직하게는 0.1 내지 50 ㎛, 보다 바람직하게는 0.3 내지 30 ㎛이다. 금속 분말, 금속 합금 분말, 금속 카보닐 분말 및 세라믹 분말도 또한, 예를 들면, WC/Co와 같은 초경 합금의 제조를 위한 혼합물에 사용될 수 있다.

[0108] 성분 C)로 존재하는 임의의 분산 보조제는 알려진 분산 보조제들로부터 선택할 수 있다. 예는 200 내지 600의 평균 분자량을 갖는 올리고머성 폴리에틸렌 옥사이드, 스테아르산, 스테아르아미드, 하이드록시스테아르산, 지방 알콜, 지방 알콜 설포네이트, 및 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 블록 공중합체, 및 또한 폴리이소부틸렌이다. 성분 A), B) 및 C)를 기준으로 1 내지 5 부피%의 양으로 분산 보조제를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0109] 또한, 열가소성 조성물은 성형 과정동안 혼합물의 레올로지 특성에 유리하게 영향을 미치는 통상적인 첨가제 및 가공 보조제를 또한 포함할 수 있다.

[0110] 본 발명의 열가소성 조성물은 분말 A)로부터 금속 또는 세라믹 성형물을 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0111] 그러므로, 본 발명은 또한 사출 성형, 압출 또는 압축에 의해 성형물을 제공한 후 결합제를 제거하고 소결시킴으로써 본 발명의 열가소성 조성물로부터 금속 또는 세라믹 성형물을 제조하는 방법에 관한 것으로, 이때 상기 결합제는 다음의 변형방법 중 하나에 따라 성형물을 처리함으로써 제거된다:

[0112] ● 하기 단계를 포함하는 변형방법 1:

[0113] 1a) 성형물로부터 성분 B_1 및 B_2의 산-촉매 탈지, 및

[0114] 1b) 200 내지 600 ℃에서 성분 B_3, 및 존재하는 경우, C의 후속 열간 탈지; 또는

[0115] ● 하기 단계를 포함하는 변형방법 2:

[0116] 2a) 성분 B_1)이 불용성인 용매에 의해 성형물로부터 결합제 성분 B_2) 및 B_3), 및 존재하는 경우, C)의 50 중량% 이상의 추출,

[0117] 2b) 건조에 의해 성형물로부터 용매의 제거,

[0118] 2c) 산소 대기에서 140 내지 200 ℃에서 성형물로부터 성분 B_1)의 적어도 부분적인 후속 열간 탈지, 및

[0119] 2d) 여전히 존재하는 임의 잔류량의 성분 B_1), B_2), B_3) 및/또는 C)의 200 내지 600 ℃에서의 선택적 열간 탈지; 또는

[0120] ● 하기 단계를 포함하는 변형방법 3:

[0121] 3a) 성분 B_1)이 불용성인 용매에 의해 성형물로부터 결합제 성분 B_2) 및 B_3), 및 존재하는 경우, C)의 적어도 부분적 추출,

[0122] 3b) 건조에 의해 성형물로부터 용매의 제거,

[0123] 3c) 성형물로부터 성분 B_1) 및 잔류량의 성분 B_2)의 적어도 부분적인 후속 산-촉매 탈지, 및

[0124] 3d) 여전히 존재하는 임의의 잔류량의 성분 B_1), B_2), B_3) 및/또는 C)의 200 내지 600 ℃에서의 선택적 열간 탈지.

[0125] 본 발명에 따른 방법에 사용되는 본 발명의 열가소성 조성물은 150 내지 200 ℃의 온도에서 반죽기 또는 압출기에서 통상적인 방법으로 제조될 수 있다(EP-A 0 413 231 호 참조). 조성물을 냉각시킨 후, 과립화시킬 수 있다. 바람직한 태양에서, 성형될 열가소성 조성물은 성분 B)를 용융시키고 성분 A) 및 선택적으로 성분 C) 중에서 혼합함으로써 생성될 수 있다. 예를 들면, 성분 B)는 150 내지 220 ℃, 특히 170 내지 200 ℃의 온도에서 이축 압출기에서 용융될 수 있다. 성분 A)를 이어서 동일 범위 내의 온도에서 필요량으로 성분 B)의 용융 스트림 내로 계량시킨다. 유리하게, 성분 A)는 표면 상에 분산 보조제(들)(C)을 포함한다. 그러나, 상기 열가소성 조성물은 또한 150 내지 220 ℃의 온도에서 성분 A)의 존재하에 성분 B) 및 C)를 용융시켜 제조될 수 있다.

[0126] 사출 성형에 의한 열가소성 성형 조성물의 성형을 위해, 통상적인 스크류 및 피스톤 사출 성형기를 사용하는 것이 가능하다. 성형은 일반적으로 60 내지 140 ℃의 온도를 갖는 금형에서 175 내지 200 ℃의 온도 및 3000 내지 20,000 kPa의 압력에서 수행된다.

[0127] 본 발명에 따른 방법의 단계 1a) 및 3c)에서 촉매 탈지는 바람직하게는 80 내지 180 ℃ 범위의 온도에서 바람직하게는 0.1 내지 24 시간, 보다 바람직하게는 0.5 내지 12 시간의 기간 동안 성형물의 산 처리에 의해 수행된다. 필요한 처리 시간은 처리 온도, 처리 대기 중의 산의 농도 및 유형, 및 또한 성형물의 크기 및 분말 A의 입자 크기에 따라 달라진다. 통상적인 조건 하의 산 농도는 일반적으로 질소인 대기 가스의 약 4 내지 5 부피%이다.

[0128] 본 발명에 따른 방법의 단계 1a) 및 3c)에서 산-촉매 탈지에 적합한 산은, 예를 들면, 실온에서 이미 가스 형태이거나, 또는 처리 온도에서 적어도 증발가능한 무기 산이다. 예는 하이드로할산 및 질산이다. 적합한 유기산은 폼산, 아세트산, 옥살산 또는 트라이플루오로아세트산이다. 다른 적합한 산은 BF_3 또는 유기 에터 상으로의 그의 부가물이다.

[0129] 통상적인 운반 가스(불활성 가스, 예, 질소)를 전술한 산을 위해 사용하는 경우, 상기 운반 가스는 미리 산을 통과하여 산으로 채워질 수 있다. 상기와 같이 채워진 운반 가스는 이어서, 산의 응축을 방지하기 위해 부하 온도보다 적절히 더 높은 처리 온도에 이른다. 산은 또한 가열로 공간에서 스스로 증발되어, 가열로 대기의 볼텍싱에 의해 가열로 공간에 신속하게 분포될 수 있다.

[0130] 산은 바람직하게는 계량 유닛을 통해 탈지 가열로에 공급되고, 편평 접시에서 증발되고, 가열로 대기의 순환에 의해 균질하게 분포된다.

[0131] 본 발명에 따른 방법의 단계 1a) 및 3c)에서 산 처리는 EP-A 0 413 231 호에 기술된 바와 같은 원리에 따라 작

동하는 통상적인 장비에서 수행될 수 있다.

[0132] 본 발명에 따른 방법의 단계 1a) 및 3c)에 따른 촉매 탈지는 또한 유리하게, 특히 반응성 및/또는 산화-민감성 소결성 분말 A를 포함하는 성형 조성물을 사용하는 경우에, 특히 80 내지 200 ℃의 승화 또는 융점을 갖는 것을 포함하여 실온에서 고체이며 더 고온에서는 승화 또는 용융되고 증발되는 산을 사용하여 수행될 수 있다. 옥살산, 바람직하게는 무수 옥살산 또는 옥살산 다이하이드레이트가 바람직하다. 폼산, 아세트산 또는 그의 혼합물 중 무수 옥살산의 용액을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 글리옥살산 및 말론산도 또한 적합하다. 다른 선택은 벤젠설폰산, 나프탈렌설폰산 및 말레산 또는 그의 혼합물을 포함한다. 전술한 산들은 단독으로 또는 공기, 질소 또는 희가스(noble gas)와 같은 운반 가스와 함께 탈지에 사용될 수 있다.

[0133] 후자의 태양에서, 사용되는 산은 일반적으로 먼저 탈지 온도에서 가스상으로 전환되고, 가스상으로부터 나머지 결합제 B_1) 상에 작용하고, 탈지 장치의 벽 상에서 냉각후에 탈승화되거나 고형화된다. 후속 탈지 작업에서, 상기 산들은 다시 가스상으로 전환되며, 이것은 산이 장치로부터 효과적으로 유출되지 못하는 것을 의미한다.

[0134] 계량 첨가를 촉진하기 위해, 실온에서 고체이며 보다 고온에서는 승화 또는 용융되고 증발되는 전술한 산을, 바람직하게는 200 ℃ 미만의 비점을 갖는 극성 용매 중의 용액의 형태로 사용하는 것이 적절할 수 있다. 유용한 상기 극성 용매로는 특히 아세톤, 다이옥산, 에탄올 및 아세토니트릴, 및 특히 폼산 및/또는 아세트산과 같은 유기산이 포함된다.

[0135] 실온에서 고체이고 더 고온에서는 승화 또는 용융되고 증발되는 산을 사용하는 변형방법에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 1a) 및 3c)에서의 산처리는 바람직하게는 100 내지 160 ℃ 범위의 온도에서 수행된다.

[0136] 무수 옥살산은 바람직하게는 계량 장치를 통해 용액으로서 탈지 가열로에 공급되며, 증발되어, 가열로 대기의 순환에 의해 균질하게 분포된다.

[0137] 본 발명에 따른 방법의 단계 1a)에서의 촉매 산 처리는 바람직하게는, 성형물 중 결합제 성분 B_1) 및 B_2)가 90 중량% 이상의 정도까지, 바람직하게는 95 중량% 이상의 정도까지, 보다 바람직하게는 98 중량% 이상의 정도까지 제거될 때까지 수행된다.

[0138] 본 발명에 따른 방법의 단계 3c)에서의 촉매 탈지는 바람직하게는, 성형물 중 결합제 성분 B_1)이 20% 이상의 정도까지, 바람직하게는 50% 정도, 보다 바람직하게는 85% 정도, 가장 바람직하게는 95% 이상의 정도까지 제거될 때까지 수행된다.

[0139] 단계 3c)에서는 결합제 성분 B_1)을 단지 부분적으로 촉매적으로 제거하는 것이 유리할 수 있는데, 그 이유는 탈지된 성분이 전형적으로 여전히 소결을 위한 또 다른 가열로로 이동되어야 하며, 그 다음에 성형물 강도가 불충분해질 수 있기 때문이다. 상기 경우에, 단지 20 내지 50%의 결합제 성분 B_1)의 제거가 목적에 적절할 수 있으며; 이어서 잔류하는 안정화 잔기는 조정된 주기하에 소결로에서 열적으로 제거될 수 있다.

[0140] 이것이 불필요해야 하므로, 단계 3c)에서의 목적은 결합제 성분 B_1)의 85 중량%, 바람직하게는 95 중량% 이상의 제거이어야 한다.

[0141] 본 발명에 따른 방법의 단계 2a) 및 3a)에 따라 성형물로부터 결합제 성분 B_2), B_3), 및 존재하는 경우, C)의 추출에서, 용매의 선택은 전술한 성분들의 화학적 성질에 의해 좌우된다. 적합한 용매들의 혼합물을 사용하는 것도 또한 가능하다.

[0142] 바람직한 결합제 성분 B_2), B_3), 및 존재하는 경우, C)는, 예를 들면, 에터, 에스터, 아미드 또는 케톤과 같은 비양자성 유기 용매, 예를 들어, 테트라하이드로푸란, 다이에틸 에터, 부티로락톤, 다이메틸폼아미드, 메틸 에틸 케톤 또는 아세톤 중에서 뿐 아니라, C_1-C_6-알콜, 예를 들면, 에탄올 및 이소프로판올과 같은 양자성 유기 용매 중에 용해될 수 있으며; 폴리-1,3-다이옥솔란은 또한 물에 용해될 수 있다.

[0143] 물이 용매로 사용될 수 있는 경우, 물은 불연성으로 인해 훨씬 더 간단하고 또한 환경적으로 더 양립가능한 처리가 가능하게 하기 때문에 특히 바람직하다.

[0144] 용매로서 물을 사용하는 경우, 반응성 및/또는 산화-민감성 소결 분말 A를 위해, 통상적인 부식 억제제, 예를 들면, 침머 앤 슈바르츠(Zschimmer & Schwarz)에서 입수가능한 개질된 포스포네이트, 예를 들어, 아미노트리스(메틸렌포스폰산), 하이드록시에틸아미노다이(메틸렌포스폰산) 또는 포스포노부탄-1,2,4-트라이카복실산을 그에

첨가하는 것이 바람직하다.

[0145] 예외적으로, 반응성 소결 분말 A는 바람직하게는, 비양자성 유기 용매, 예를 들면, 테트라하이드로푸란, 다이에틸 에터, 부티로락톤, 다이메틸폼아미드, 메틸 에틸 케톤 또는 바람직하게는 아세톤으로 처리된다.

[0146] 본 발명에 따른 방법의 단계 2a) 및 3a)에 따라 용매로 성형물을 처리하는 것은, 예로서 DE-A 4337129 호에 기술된, 윤활제로 오염된 가공 작업물의 세척을 위한 폐쇄 용매 회로를 갖는 통상적인 장비에서 수행될 수 있다. 바람직하게, 단계 2a) 및 3a)는 용해 공정을 촉진하기 위해 최대 120 ℃ 까지의 승온에서 수행되며; 보다 바람직하게 단계 2a) 및 3a)는 환류하에 용매의 비등 온도에서 수행된다.

[0147] 본 발명에 따른 방법의 단계 2a) 및 3a)에서 잔류 결합제로 사용된 결합제 성분 B_1)- 폴리옥시메틸렌 단독- 및 공중합체(POM) -은 120 ℃ 이하에서 사실상 모든 표준 용매에 내성이며, 심지어 120 ℃까지의 고온에서도 여전히 매우 높은 강도를 보장한다.

[0148] 이것은 본 발명에 따른 방법의 단계 2a) 및 3a)에서, 추출 과정에서, 성형물 중의 가용성 결합제 성분 B_2), B_3), 및 존재하는 경우 C)와 용매 사이에 큰 농도 차이가 존재하는 경우에 유리하다. 후자는 부하된 용매를 자주 새 용매와 교환하고/하거나 용해된 추출물을, 예를 들면, 순환에 의해 추출 물질의 표면으로부터 멀리 신속하게 유도함으로써 달성될 수 있다.

[0149] 결합제 성분 B_2) 및/또는 B_3), 및 존재하는 경우 C)가 선택된 용매에 부분적으로만 가용성이며 단계 2a) 및 3a)에 따른 예비 용매 탈지에서 부분적으로만 제거가능한 것이 사실일 수 있으며 심지어 바람직할 수 있다. 전술한 결합제 성분의 부분 제거는 여전히 이어지는 열 또는 촉매 탈지에서의 처리와 관련하여 성형물의 강도에 유리할 수 있다.

[0150] 또는, 소결로에서의 전환에 바람직한 잔류 결합제 작용은 또한 단계 2c)에 따른 열간 탈지에서 또는 단계 3c)에 따른 촉매 탈지에서 성분 B_1)의 불완전한 제거로부터만 발생할 수 있다.

[0151] 성분 C)도 마찬가지로 성분(들) B_2) 및/또는 B_3)와 동일한 용매에 가용성일 수 있으며, 일반적으로 이것이 유리하다.

[0152] 본 발명에 따른 방법의 단계 2a) 및 3a)에 따라 용매로 처리하는 것은 바람직하게는, 결합제 성분 B_2), B_3) 및 C)가 성형물로부터 50 중량% 이상의 정도까지, 바람직하게는 70 중량% 정도까지, 보다 바람직하게는 80 중량% 정도까지 제거될 때까지 수행된다. 상기 상태는 일반적으로 4 내지 40 시간 후에 달성된다. 필요한 처리 시간은 처리 온도에 따라서, 용매가 결합제 성분 B_2), B_3) 및 C)에 대해 얼마나 우수한가에 따라서, 결합제 성분 B_2), B_3) 및 C)의 분자량에 따라서, 및 또한 성형물의 크기에 따라서 달라진다.

[0153] 단계 2a) 및 3a)에 따른 추출 후에, 다공성이며 용매로 포화된 그린 성형체는 아직 건조되어야 한다. 성형물은 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법의 단계 2b) 및 3b)에 따라서, 예를 들면, 진공 건조로, 가열 캐비닛 또는 순환 가열로를 사용하여, 통상적인 방식으로 건조된다.

[0154] 그러나, 건조는 또한 유리하게 본 발명에 따른 방법의 단계 2c) 및 3c)에 통합될 수 있다. 이 경우, 성분 B_1)의 단계 2c) 및 3c)에 따른 건조 및 열간 또는 촉매 탈지는 둘 다 동일한 장치에서, 예를 들면, 순환 가열로에서 수행될 수 있으며, 그 결과 탈지 성형체의 이송이 불필요하다.

[0155] 바람직하게, 용매는 별도의 단계 2b) 및 3b)에서 제거된다. 이 경우, 건조 온도는 용매의 비등 온도에 의해 좌우되지만, 바람직하게는 그린 성형체의 질에 대해 가능한 불리한 결과와 함께 급격하거나 지나치게 빠른 건조 작업의 위험성을 피하기 위해 다소 낮은 수준에서 선택된다. 전형적으로, 본 발명에 따른 방법의 단계 2b) 및 3b)에 따른 건조는 0.5 내지 8 시간 이내에 완료된다.

[0156] 본 발명에 따른 방법에서 성분 B_1)의 산화성 열간 탈지 2c)는, 성형물이 산소 대기하에서 한정된 기간동안 140 내지 200 ℃ 범위의 적합한 온도에 노출되는 가열로 시스템에서 일어난다. 가열로의 구성 및 재료는 가열로 체적 내에서의 온도가 어디에서나 동일하고 탈지될 성형물로의 우수한 열 전달이 달성되는 것을 보장해야 한다. 보다 특히, 가열로 시스템의 내부중 냉각 부위는 분해 생성물의 응축을 방지하기 위해 배제되어야 한다. 산소 대기는 1 내지 100 부피%의 산소와 함께 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 가스로 이루어진 가스 혼합물을 의미하는 것으로 이해되며, 공기가 바람직하다. 배치로(batch furnace)의 경우, 선행 기술은 가열로 대기의 균질한

분포 및 볼텍싱을 보장하여서 모든 성형물이 매우 실질적으로 동일한 열 조건에 적용되는 내부 또는 순환 요소를 개시하고 있다.

[0157] 바람직한 가열로는 열 처리를 위한 통상적인 순환 가열로이다. 특히, 비교적 높은 부하의 가열로의 경우, 폼알데하이드 분해 생성물을 충분히 희석(< 4 부피%)하고 따라서, 예를 들면, 공기/폼알데하이드 혼합물이 발화성이므로 안전한 작업 상태로 가열로를 유지하기 위해, 가스 볼텍싱 뿐 아니라 충분한 새로운 가스 공급이 필수적이다(적어도 10배 교환).

[0158] 본 발명에 따른 방법의 단계 2c)에 따른 산화성 열간 잔류물 탈지는 바람직하게는 결합제 성분 B_1)이 성형물로부터 20 중량% 이상의 정도까지, 바람직하게는 50 중량% 정도까지, 보다 바람직하게는 85 중량% 정도까지 제거될 때까지 수행된다.

[0159] 탈지된 성분들은 전형적으로 여전히 소결을 위해 또 다른 가열로로 이송되어야 하고 성형물 강도가 불충분할 수 있기 때문에, 존재하는 폴리아세탈 전량을 열적으로 제거하지 않는 것이 바람직할 수 있다. 그러한 경우에, 결합제 성분 B_1)의 최대량의 20 내지 50 중량% 만을 제거하는 것이 상기 목적에 더 적절할 수 있으며; 이어서, 남아 있는 안정화 잔류물은 변형된 주기하에 소결로에서 열적으로 제거될 수 있다.

[0160] 단계 1a) 후에도 여전히 존재하는 성분 B_3)의 잔류 결합제 양은, 전형적으로 소결 주기에 통합되는 단계 1b)에서의 점진적 가열에 의해 제거될 수 있다. 여전히 존재하는 성분 B_1), B_2), B_3) 및/또는 C)의 임의의 잔류량에 대한 단계 2d) 및 3d)에도 또한 동일하게 적용된다.

[0161] 단계 1b), 2d) 및 3d)에 따른 열간 잔류 탈지 또는 열분해는, 전형적으로 소결로에서, 또는 달리 분해 생성물을 배출하기 위한 운반 가스 중에서, 감압하게 일어날 수 있다. 전형적으로, 금속 분말의 경우, 선택된 운반 가스는 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 가스, 또는 달리 환원 가스, 예를 들면, 수소이다. 세라믹 분말의 경우, 선택된 운반 가스는 전형적으로 공기이거나, 또는 특히 비산화물 세라믹의 경우에 불활성 가스이거나, 또는 열간 잔류 탈지는 감압하에 수행된다.

[0162] 잔류 결합제의 분해 범위는 중합체 및 선택된 대기에 따라 달라지지만, 전형적으로 200 내지 600 ℃의 온도 범위 이내이다. 상기 온도 범위내에서, 5 ℃/분, 바람직하게는 3 ℃/분, 보다 바람직하게는 2 ℃/분의 감소된 가열속도가 바람직하다. 중합체의 최대 분해율의 온도에서, 0.25 내지 4 시간, 바람직하게는 0.5 내지 1 시간의 길이를 갖는 유지 단계를 도입할 수 있다. 이를 위해, 상기 특성 온도보다 낮고 높은 인접 온도 범위에서, 더 높은 가열 속도, 예를 들면, 3 내지 5 ℃/분을 선택하는 것이 가능하다.

[0163] 상기와 같이 본 발명에 따른 방법에 의해 결합제가 제거된 생성물은 통상적인 방법으로 600 내지 2000 ℃ 이상의 온도에서 소결시킴으로써 금속 또는 세라믹 성형물로 전환될 수 있다. 소결은 선택적으로 200 내지 600 ℃의 온도 범위 내에서 5 내지 10 ℃/분의 가속화된 가열 속도하에 수행될 수 있으나, 단 더 이상 어떤 잔류 결합제도 없어야 한다.

[0164] 본 발명의 성형 조성물은 보편적으로 이용가능하며, 성형물을 제조하기 위한 다양한 유형의 방법에 적합하다. 본 발명의 성형물은 구조 요소로 사용될 수 있다.

[0165] 본 발명은 하기에서 실시예로 상세히 예시된다:

[0166] 하기 실시예에서, 시험 조성물은 콘 혼합기(cone mixer)에서 균질화시켰으며, 190 ℃로 가열된 실험실 압출기에서 균질화 및 펠릿화시켰다. 실시예 9에 따른 세라믹 분말을 포함하는 시험 조성물은 2 시간의 반죽 시간 하에 180 ℃로 가열된 시그마 반죽기에서 제조하였다.

[0167] <u>실시예 1</u>

[0168] 성형 조성물 1은 하기의 조성을 가졌다:

[0169] - 98 중량%의 카보닐 철 분말 및 2 중량%의 카보닐 니켈 분말의 혼합물 56.75 부피%(FN2)

[0170] - + 2 몰%의 1,3-다이옥세판을 갖는 폴리옥시메틸렌 62 중량%, + 28,000의 몰질량을 갖는 폴리다이옥솔란(PDL) 29 중량%, + 120,000의 몰질량을 갖는 폴리락티드(PLA) 9 중량%를 포함하는 결합제 43.25 부피%.

[0171] 성형 조성물 1에서, 결합제 성분 B1, B2 및 B3의 중량 비율은 다음과 같다:

[0172] B1 7.26 중량%

[0173] B2 3.39 중량%

[0174] B3 1.11 중량%

[0175] 실시예 2

[0176] 성형 조성물 2는 하기의 조성을 가졌다:

[0177] - 98 중량%의 카보닐 철 분말 및 2 중량%의 카보닐 니켈 분말의 혼합물 56.75 부피%(FN2)

[0178] - + 2 몰%의 1,3-다이옥세판을 갖는 폴리옥시메틸렌 48 중량%, + 28,000의 몰질량을 갖는 폴리다이옥솔란(PDL) 43 중량%, + 120,000의 몰질량을 갖는 폴리락티드(PLA) 9 중량%를 포함하는 결합제 43.25 부피%.

[0179] 성형 조성물 2에서, 결합제 성분 B1, B2 및 B3의 중량 비율은 다음과 같다:

[0180] B1 5.62 중량%

[0181] B2 5.05 중량%

[0182] B3 1.08 중량%

[0183] 실시예 3

[0184] 성형 조성물 3은 하기의 조성을 가졌다:

[0185] - 98 중량%의 카보닐 철 분말 및 2 중량%의 카보닐 니켈 분말의 혼합물 56.75 부피%(FN2)

[0186] - + 2 몰%의 1,3-다이옥세판을 갖는 폴리옥시메틸렌 86 중량%, + 2000의 몰질량을 갖는 폴리테트라하이드로푸란(PTHF) 3 중량%, + 109,000의 몰질량을 갖는 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS) 11 중량%를 포함하는 결합제 43.25 부피%.

[0187] 성형 조성물 3에서, 결합제 성분 B1, B2 및 B3의 중량 비율은 다음과 같다:

[0188] B1 10.17 중량%

[0189] B2 0.36 중량%

[0190] B3 1.32 중량%

[0191] 실시예 4

[0192] 성형 조성물 4는 하기의 조성을 가졌다:

[0193] - 98 중량%의 카보닐 철 분말 및 2 중량%의 카보닐 니켈 분말의 혼합물 56.75 부피%(FN2)

[0194] - + 2 몰%의 1,3-다이옥세판을 갖는 폴리옥시메틸렌 67 중량%, + 12,500의 몰질량을 갖는 폴리다이옥솔란(PDL) 24 중량%, + 109,000의 몰질량을 갖는 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS) 9 중량%를 포함하는 결합제 43.25 부피%.

[0195] 성형 조성물 4에서, 결합제 성분 B1, B2 및 B3의 중량 비율은 다음과 같다:

[0196] B1 7.90 중량%

[0197] B2 2.81 중량%

[0198] B3 1.13 중량%

[0199] 실시예 5

[0200] 성형 조성물 5는 하기의 조성을 가졌다:

[0201] - 98 중량%의 카보닐 철 분말 및 2 중량%의 카보닐 니켈 분말의 혼합물 56.75 부피%(FN2)

[0202] - + 2 몰%의 1,3-다이옥세판을 갖는 폴리옥시메틸렌 68 중량%, + 28,000의 몰질량을 갖는 폴리다이옥솔란(PDL) 24 중량%, + 23,600의 몰질량을 갖는 폴리카프로락톤(PCL) 8 중량%를 포함하는 결합제 43.25 부피%.

[0203] 성형 조성물 5에서, 결합제 성분 B1, B2 및 B3의 중량 비율은 다음과 같다:

[0204] B1 7.91 중량%

[0205] B2 2.81 중량%

[0206] B3 0.99 중량%

[0207] 실시예 6

[0208] 성형 조성물 6은 하기의 조성을 가졌다:

[0209] - 98 중량%의 카보닐 철 분말 및 2 중량%의 카보닐 니켈 분말의 혼합물 56.75 부피%(FN2)

[0210] - + 2 몰%의 1,3-다이옥세판을 갖는 폴리옥시메틸렌 79 중량%, + 33,000의 몰질량을 갖는 폴리다이옥세판(PDP) 16 중량%, + 840,000의 몰질량을 갖는 폴리-3-하이드록시부티레이트-코-3-하이드록시발레레이트(PHBV) 5 중량%를 포함하는 결합제 43.25 부피%.

[0211] 성형 조성물 6에서, 결합제 성분 B1, B2 및 B3의 중량 비율은 다음과 같다:

[0212] B1 9.08 중량%

[0213] B2 1.90 중량%

[0214] B3 0.55 중량%

[0215] 실시예 7

[0216] 성형 조성물 7은 하기의 조성을 가졌다:

[0217] - 98 중량%의 카보닐 철 분말 및 2 중량%의 카보닐 니켈 분말의 혼합물 56.75 부피%(FN2)

[0218] - + 2 몰%의 1,3-다이옥세판을 갖는 폴리옥시메틸렌 69 중량%, + 28,000의 몰질량을 갖는 폴리다이옥솔란(PDL) 29 중량%, + 89,000의 몰질량을 갖는 폴리프로필렌 카보네이트(PPC) 2.4 중량%를 포함하는 결합제 43.25 부피%.

[0219] 성형 조성물 7에서, 결합제 성분 B1, B2 및 B3의 중량 비율은 다음과 같다:

[0220] B1 8.14 중량%

[0221] B2 3.41 중량%

[0222] B3 0.29 중량%

[0223] 실시예 8

[0224] 성형 조성물 8은 하기의 조성을 가졌다:

[0225] - 10 ㎛의 평균 입자 크기를 갖는 조성물 316L의 금속 분말(DIN 1.4404) 64 부피%

[0226] - + 2 몰%의 1,3-다이옥세판을 갖는 폴리옥시메틸렌 62 중량%, + 28,000의 몰질량을 갖는 폴리다이옥솔란(PDL) 29 중량%, + 120,000의 몰질량을 갖는 폴리락티드(PLA) 9 중량%를 포함하는 결합제 36 부피%.

[0227] 성형 조성물 8에서, 결합제 성분 B1, B2 및 B3의 중량 비율은 다음과 같다:

[0228] B1 5.31 중량%

[0229] B2 2.43 중량%

[0230] B3 0.80 중량%

[0231] 실시예 9

[0232] 성형 조성물 9는 하기의 조성을 가졌다:

[0233] - 조성 ZrO_2 - 0.3 ㎛의 평균 입자 크기를 갖는 Y_2O_3(TZP) 5 중량%의 세라믹 분말 47 부피%

[0234] - + 2 몰%의 1,3-다이옥세판을 갖는 폴리옥시메틸렌 79 중량%, + 12,500의 몰질량을 갖는 폴리다이옥세판(PDP) 19 중량%, + 109,000의 몰질량을 갖는 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS) 2 중량%를 포함하는 결합제 51 부피%

[0235] - 분산제 C, 600의 몰질량을 갖는 에톡실화 지방 알콜 2 부피%.

[0236] 성형 조성물 9에서, 결합제 성분 B1, B2 및 B3의 중량 비율은 다음과 같다:

[0237] B1 13.56 중량%

[0238] B2 3.30 중량%

[0239] B3 0.41 중량%

[0240] C 1.70 중량%

[0241] 실제 요소 상에서의 사출 성형 시험

[0242] 복합 고중량 요소, 즉 위치 1에 2개의 필름 게이트(film gate)를 갖는 사출 성형된 복합 기하구조의 힌지를 사용하여, 시험 조성물의 일반 적합성에 대한 연구를 수행하였다(도 1: 위, 요소의 입면도, 아래, 요소의 평면도).

[0243] 상기 요소의 길이는 100 mm였고, 실시예 1 내지 7에서 수득된 소결 성형체의 중량은 약 34 g, 실시예 8에서는 약 40 g, 실시예 9에서는 약 26 g이었다.

[0244] 이것은, 상기 요소 자체의 중량이 탈지후 강도를 평균 이상으로 요하기 때문에, 시험 결과가 또한 실제로 타당함을 보장한다.

[0245] 사출 성형기 상에서의 가공에 대한 연구

[0246] 시험 조성물을 190 ℃에서 사출 성형기의 배럴에서 용융시키고; 사출 금형을 135 ℃로 가열하였다. 일반적으로, 필요한 사출 압력은 POM-기재 사출 성형 조성물에 대해 정상치인 약 1500 내지 1800 바이었다.

[0247] 시험 조성물들은 이형전에 필요한 냉각 시간이 상이하였다. 더 높은 비율의 성분 B_2)(30% 이상)를 갖는 시험 조성물이 다소 더 부드러웠으며 그린 성형체를 손상없이 이형시킬 수 있기 위해 더 긴 냉각 시간을 필요로 하였다; 그린 성형체는 또한 표면 상에 다소 더 큰 수준의 줄무늬를 나타내었다.

[0248] 모든 시험 조성물에 있어서, 가공은 통상적인 방식으로 가능하였다. 높은 PDL 함량을 갖는 시험 조성물 2 만이 600 바의 압력하에서만 가공될 수 있었다. 또한, 용융 온도 및 금형 온도는 약 10 ℃ 만큼 저하시켜야 했다.

[0249] 탈지 및 소결에 대한 연구

[0250] 변형방법 1 - 촉매 및 열간 탈지

[0251] 110 ℃에서 50 L 실험실 가열로에서 실시예 1 내지 9의 성분들을 사용하여 1차 촉매 산 탈지를 수행하였다. 불활성화를 위해 가열로를 500 L/h의 질소로 퍼징하고; 1 시간후, 30 mL/h의 HNO_3를, 여전히 500 L/h의 질소로 퍼징되고 있는 가열로에 계량해 넣고 증발시켰다.

[0252] 이와 같이, 실시예 1 내지 9로부터 얻은 그린 성형체를 촉매 탈지에 적용시켰다. 6 시간의 탈지 시간 후에, 촉매적으로 분해가능한 결합제 성분(B_1 + B_2)의 함량을 모든 성분들로부터 90% 이상의 정도까지 제거하였다(표 1).

표 1

[0253] 산-촉매 탈지의 효과

실시예	중량 손실% 촉매탈지	손실율% (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

[0254] 실시예 1 내지 7로부터 탈지 후 수득된 분말 성형물을 먼저, 질소하에 몰리브덴 라이닝 및 몰리브덴 소결 요소

를 갖는 30 L 소결로에서 실온 내지 600 ℃의 온도에서 열간 탈지시킨 후, 4.8 퀄리티(quality)의 질소하에서 1280 ℃ 이하의 고온에서 소결시켰다.

[0255] 소결 곡선은 다음과 같았다:

[0256] - 5 ℃/분으로 실온에서 600 ℃까지

[0257] - 600 ℃에서 유지 시간: 1 시간

[0258] - 5 ℃/분으로 600 ℃에서 1280 ℃까지

[0259] - 1280 ℃에서 유지 시간: 1 시간

[0260] - 5 ℃/분으로 1000 ℃까지 냉각

[0261] - 가열로 오프, 자연 냉각.

[0262] 상기 소결 프로그램에 의해, 실시예 1 내지 7에 따른 거의 모든 성형 조성물이 7.59 g/cm^3 이상의 우수한 소결 밀도를 갖는 손상되지 않은 소결 성형체를 달성하는 것이 가능하였다(표 x 참조).

[0263] 실시예 4에 따른 성형 조성물 만이 상기 조건하에서 7.42 g/cm^{3}의 소결 밀도를 달성하였다. 실온 내지 600 ℃의 범위에서 3 ℃/분의 감소된 가열 속도하에 상기 성형 조성물을 사용하여 7.61 g/cm^{3}의 우수한 밀도가 달성되었으며; 더 낮은 가열 속도가 소결로의 용량 및 따라서 공정의 경제적 실용성에 불리한 영향을 미치기 때문에, 상기 결과는 변형방법 1에 따른 POM의 촉매 탈지에 대한 90%의 바람직한 하한치를 입증한다.

[0264] 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 실시예 8에 따른 성형물은 4.8 퀄리티의 수소하에 동일한 소결로에서 소결하였다. 소결 곡선은 다음과 같았다:

[0265] - 5 ℃/분으로 실온에서 600 ℃까지

[0266] - 600 ℃에서 유지 시간: 1 시간

[0267] - 5 ℃/분으로 600 ℃에서 1380 ℃까지

[0268] - 1380 ℃에서 유지 시간: 1 시간

[0269] - 5 ℃/분으로 1000 ℃까지 냉각

[0270] - 가열로 오프, 자연 냉각.

[0271] 여기서 또한 손상되지 않은 소결 성형체를 수득하는 것이 가능하였다. 소결 성형체는 7.89 g/cm^{3}의 우수한 소결 밀도를 달성하였다.

[0272] 촉매 탈지 후 수득된 실시예 9의 분말 성형물을 하기 프로그램하에 상업적인 세라믹 소결로에서 공기중에서 소결시켰다:

[0273] - 3 ℃/분으로 실온에서 270 ℃까지

[0274] - 270 ℃에서 유지 시간: 1 시간

[0275] - 3 ℃/분으로 270 ℃에서 1500 ℃까지

[0276] - 1500 ℃에서 유지 시간: 1 시간

[0277] - 5 ℃/분으로 1000 ℃까지 냉각

[0278] - 가열로 오프, 자연 냉각.

[0279] 생성된 소결 성형체는 손상되지 않고 결함이 없었으며, 6.05 g/cm^{3}의 우수한 소결 밀도를 가졌다.

표 2

[0280] 열간 탈지 및 소결된 성형물의 소결 밀도

실시예	소결 밀도, 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

[0281] 변형방법 2 - 용매 탈지 + 열간 탈지

[0282] 시험 조성물로부터 생성된 그린 성형체를 용매 중에서 예열한 후 성형물을 건조시키고 잔류 결합제를 열적으로 제거하고 성형물을 소결시켰다.

[0283] 용매 탈지의 경우, 그린 성형체를 24 시간동안 환류하에 비등 용매(아세톤, 에탄올, 물 및 클로로폼을 사용) 중에서 교반 3-목 플라스크에서 처리하였다. 실시예 8 만이 탈지를 위해 물에서 48 시간동안 처리해야 했다. 용매의 비등 온도에서 강제 공기순환 오븐에서 4 시간동안 건조시킨 후 중량 손실을 측정하였다.

표 3

[0284] 용매 탈지의 효과

실시예	용매	중량 손실% (24 h)	손실률% (B_2 + B_3)
1) FN2 - 29 PDL - 9 PLA	아세톤	3.67	81.5
	에탄올	3.43	76.2
2) FN2 - 43 PDL - 9 PLA	아세톤	5.25	85.6
3) FN2 - 3 PTHF - 11 PBS	클로로폼	1.32	78.6
4) FN2 - 24 PD1 - 9 PBS	아세톤	2.36	59.9
5) FN2 - 24 PDL - 8 PCL	아세톤	3.47	91.3
6) FN2 - 16 PDP - 5 PHBV	아세톤	1.60	65.3
7) FN2 - 29 PDL - 2.4 PPC	아세톤	3.27	88.4
8) 316L - 29 PDL - 9 PLA	아세톤	2.67	82.7
	물 48 h	2.33	72.1
9) TZP - 19 PDP - 2 PBS	아세톤	4.30	79.5*
* (B_2 + B_3 + C)의 %			

[0285] 실시예 1 및 8에서 수득된 그린 성형체는, 용매(아세톤, 에탄올 또는 물)의 선택이 결합제 성분 B_3)이 용해되는지 및 얼마나 많이 용해되는지를 결정하는데 한 요인임을 보여준다.

[0286] 실시예 8은 물을 사용한 성분 B_2)로서 폴리-1,3-다이옥솔란의 용매 탈지를 보여준다. 탈지는 단지 절반 정도로만 신속하였으나, 그 외에는 완벽하게 작업되었다.

[0287] 이어서, 성형물을 공기중에서의 추가의 열간 탈지에 적용하였다. 열간 탈지는 500 L/h의 공기로 퍼징되는 공기순환하에 기밀한 50 L 가열로에서 수행하였다. 성형물은 165 ℃로 가열된 가열로에서 12 시간 동안 처리하였다. 이어서, 성형물을 꺼내고 중량 손실을 측정하였다(표 4).

표 4

[0288] 열간 탈지의 효과

실시예	용매	중량 손실% 열간탈지
1) FN2 - 29 PDL - 9 PLA	아세톤	7.50
	에탄올	7.42
2) FN2 - 43 PDL - 9 PLA	아세톤	5.96
3) FN2 - 3 PTHF - 11 PBS	클로로폼	10.04
4) FN2 - 24 PD1 - 9 PBS	아세톤	3.04** (9.17)
5) FN2 - 24 PDL - 8 PCL	아세톤	7.79
6) FN2 - 16 PDP - 5 PHBV	아세톤	2.97** (9.02)
7) FN2 - 29 PDL - 2.4 PPC	아세톤	8.18
8) 316L - 29 PDL - 9 PLA	아세톤	5.45
	물 48 h	5.35
9) TZP - 19 PDP - 2 PBS	아세톤	12.14
** 성형물에 균열		

[0289] 대부분의 실시예에서 측정된 중량 손실은 결합제 성분 B_1)의 함량과 가깝거나 다소 컸으며, 본 발명에 따른 방법의 효과를 입증하였다. 추가의 중량 손실은, 선행 용매 탈지에서 용해되지 않고 이어서 열간 탈지에서 분해되는 결합제 성분 B_2)의 잔류물로부터 비롯된다.

[0290] 실시예 4 및 6의 성분들은 균열 또는 층간박리(delamination)를 나태내었고; 중량 손실은 성분 B_1)의 함량으로부터 예상된 값보다 매우 낮았다. 여기서 단계 2a)에서 결합제 성분 B_2) 및 B_3)의 손실은 바람직한 70%보다 낮았다. 그러나, 훨씬 더 느린 단계별 프로그램 하에서, 상기 성형물을 손상시키지 않고 열간 탈지시키는 것이 가능하였다. 이를 위해 하기의 프로그램을 사용하였다:

[0291]

단계	T_1 [℃]	T_2 [℃]	가열속도 [℃/h]	T_2에서 체류시간 [h]
0	RT	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

[0292] 상기 가열 프로그램을 사용하여, 손상되지 않고 탈지된 성형물을 수득하는 것이 가능하였으며; 중량 손실은 표 3에서 괄호안에 기록되었다. 따라서, 단계 2a)에서 결합제 성분 B_2) 및 B_3)의 50% 이상의 중량 손실하에 작업하는 것이 가능하였다.

[0293] 그러나, 보다 느린 프로그램은 경제적 실용성을 감소시키며, 사실상 종종 성형물의 기하구조 및 벽 두께에 따라서 미세하게 조정되고 변형되어야 하므로, 비용이 더 많이 들고 불편하다.

[0294] 변형방법 2의 2-단계 탈지 공정에 의해 처리된 성형물을 변형방법 1에 대해 기술된 바와 같이 소결하였다. 보다 느린 가열 프로그램을 사용하여 실시예 4 및 6에서 수득된 것들을 포함하여, 소결 성형체들은 손상되지 않았으며 결함이 없었다(표 5).

표 5

[0295] 소결 성형물의 소결 밀도

실시예	용매	소결 밀도, g/cm^3
1) FN2 - 29 PDL - 9 PLA	아세톤	7.63
	에탄올	7.61
2) FN2 - 43 PDL - 9 PLA	아세톤	7.62
3) FN2 - 3 PTHF - 11 PBS	클로로폼	7.63
4) FN2 - 24 PD1 - 9 PBS	아세톤	- (7.60)
5) FN2 - 24 PDL - 8 PCL	아세톤	7.59

6) FN2 - 16 PDP - 5 PHBV	아세톤	- (7.59)
7) FN2 - 29 PDL - 2.4 PPC	아세톤	7.61
8) 316L - 29 PDL - 9 PLA	아세톤	7.94
	물 48 h	7.93
9) TZP - 19 PDP - 2 PBS	아세톤	6.06

[0296] 변형방법 3 - 용매 탈지 + 촉매 탈지

[0297] 변형방법 2에서와 동일한 용매 중에서 실시예 1 내지 9의 성형 조성물을 사용하여 용매 탈지를 수행하였다.

[0298] 이어서, 성형물을 60 ℃에서 건조시켰다. 건조 및 촉매 탈지는 500 L/h의 질소로 퍼징되는, 순환되는 기밀한 50 L 가열로에서 수행하였다. 촉매 탈지는 변형방법 1에서와 같이 수행하였다. 그런 다음, 용매중에서 미리 탈지된 성형물을 용매의 비등 온도에서 강제 공기순환 오븐에서 건조시키고, 변형방법 1에서와 같이 촉매 탈지에 적용시켰다. 미처리 성형물의 중량에 대해 중량 손실을 측정하였다(표 6).

표 6

[0299] 용매 탈지 및 촉매 탈지의 효과

실시예	용매	중량 손실% (24 h)	중량 손실% (촉매탈지)
1) FN2 - 29 PDL - 9 PLA	아세톤	3.67	7.58
	에탄올	3.43	7.56
2) FN2 - 43 PDL - 9 PLA	아세톤	5.25	6.02
3) FN2 - 3 PTHF - 11 PBS	클로로폼	1.32	10.11
4) FN2 - 24 PD1 - 9 PBS	아세톤	2.36	7.56
5) FN2 - 24 PDL - 8 PCL	아세톤	3.47	7.87
6) FN2 - 16 PDP - 5 PHBV	아세톤	1.78	9.06
7) FN2 - 29 PDL - 2.4 PPC	아세톤	3.27	8.29
8) 316L - 29 PDL - 9 PLA	아세톤	2.67	5.47
	물 48 h	2.33	5.42
9) TZP - 19 PDP - 2 PBS	아세톤	4.30	13.14

[0300] 모든 실시예에서 촉매 탈지후 측정된 중량 손실은 또한 통상적으로 결합제 성분 B_1)의 함량 바로 미만이거나 다소 높았으며, 본 발명에 따른 방법의 상기 변형방법의 효과를 입증하였다.

[0301] 추가의 중량 손실은 여기서 또한, 선행 용매 탈지에서 용해되지 않고 촉매 탈지에서 분해되는 결합제 성분 B_2)의 잔류물로부터 비롯된다.

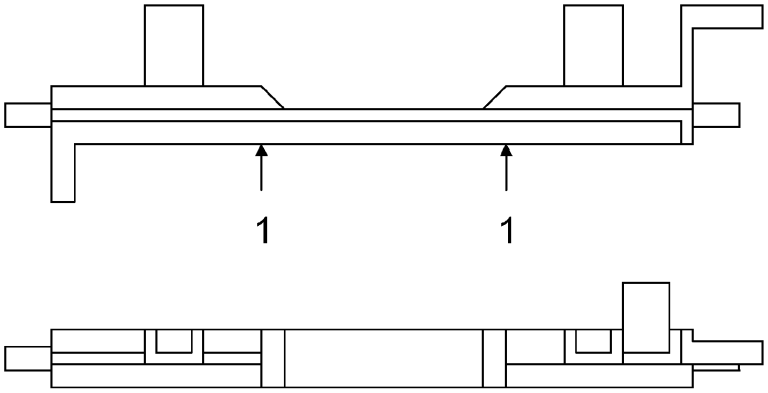
[0302] 변형방법 3의 2-단계 탈지 공정에 의해 수득된 모든 성형물을 변형방법 1에 대해 기술된 바와 같이 소결하였다. 소결 성형체들은 손상되지 않았으며 결함이 없었다(표 7).

표 7

[0303] 변형방법 3에 따라 처리된 성형물의 소결 밀도

실시예	용매	소결 밀도, g/cm^3
1) FN2 - 29 PDL - 9 PLA	아세톤	7.62
	에탄올	7.62
2) FN2 - 43 PDL - 9 PLA	아세톤	7.62
3) FN2 - 3 PTHF - 11 PBS	클로로폼	7.62
4) FN2 - 24 PD1 - 9 PBS	아세톤	7.61
5) FN2 - 24 PDL - 8 PCL	아세톤	7.60
6) FN2 - 16 PDP - 5 PHBV	아세톤	7.60
7) FN2 - 29 PDL - 2.4 PPC	아세톤	7.62
8) 316L - 29 PDL - 9 PLA	아세톤	7.91
	물 48 h	7.90

9) TZP - 19 PDP - 2 PBS	아세톤	6.06

도면

도면1