

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5965928号
(P5965928)

(45) 発行日 平成28年8月10日(2016.8.10)

(24) 登録日 平成28年7月8日(2016.7.8)

(51) Int.Cl.

F 1

C04B 35/632 (2006.01)
B22F 3/02 (2006.01)
B22F 3/10 (2006.01)

C04B 35/00 108
 B22F 3/02 M
 B22F 3/10 C
 B22F 3/02 S

請求項の数 8 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2013-558558 (P2013-558558)
 (86) (22) 出願日 平成24年3月15日 (2012.3.15)
 (65) 公表番号 特表2014-514183 (P2014-514183A)
 (43) 公表日 平成26年6月19日 (2014.6.19)
 (86) 國際出願番号 PCT/IB2012/051237
 (87) 國際公開番号 WO2012/123913
 (87) 國際公開日 平成24年9月20日 (2012.9.20)
 審査請求日 平成27年3月13日 (2015.3.13)
 (31) 優先権主張番号 11158473.6
 (32) 優先日 平成23年3月16日 (2011.3.16)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (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, ヨーハン
 ドイツ、6 8 1 6 3 マンハイム、デュー
 レルシュトラーセ 101

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】金属製またはセラミック製成形体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 4 0 ~ 6 5 体積% の少なくとも一種の焼成可能な無機粉末 A ₁

B) 3 5 ~ 6 0 体積% の

B ₁) 5 0 ~ 9 5 質量% の一種以上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) 均一に B ₁) に溶解したあるいは B ₁) に分散した 5 ~ 5 0 質量% のバインダーとしてのポリマーで、平均粒度が 1 μm 未満のものと、の混合物 (B = B ₁ + B ₂) 、および

C) 0 ~ 5 体積% の分散助剤、を含む

(なお、成分 A) 、 B) 、及び C) の合計が 1 0 0 体積% である)

熱可塑性材料から射出成型または押出で圧密体を形成し、バインダーを除去して焼成する、熱可塑性材料からの金属製又はセラミック製成形体の製造方法であって、

a) 成型物から、バインダー成分 B ₂) を抽出するが、バインダー成分 B ₁) は不溶である溶媒で成型物を処理し、

b) 次いで乾燥により成型物から該溶媒を除去し、

c) 次いで成型物からバインダー成分 B ₁ を除く酸含有雰囲気で該成型物を処理することでバインダーを除去する工程を有し、

上記酸処理を、成型物中の残存バインダー含量が 0 . 5 質量% 未満となるまで行う製造方法。

10

20

【請求項 2】

工程 c)において、室温で固体であり、80 ~ 200 で昇華または溶融する酸を用いる請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

工程 c)において、シュウ酸無水物を用いる請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

工程 a)を、室温より高く溶媒の沸点以下の温度で行う請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 5】

用いる焼成可能な無機粉末 A)が、金属粉末、金属合金粉末、金属カルボニル粉末、セラミック粉末、及びこれらの混合物から選択される粉末である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の製造方法。 10

【請求項 6】

バインダー成分 B₂)の比率が 10 ~ 30 質量 % である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 7】

バインダー成分 B₂)が、ポリオレフィン、脂肪族ポリウレタン、脂肪族未架橋ポリエポキシド、ポリエーテル、脂肪族ポリアミド、ポリアクリレート、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 8】

バインダー成分 B₂)が、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリ - 1 , 3 - ジオキセパン、ポリ - 1 , 3 - ジオキサン、ポリ - 1 , 3 - ジオキソラン、ポリテトラヒドロフラン(ポリ(テトラメチレン)オキシド)、及びこれらの混合物からなる群から選ばれるポリエーテルである請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の製造方法。 20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、粉末状金属、粉末状金属合金または粉末状セラミックスと有機バインダーとを含む熱可塑性成型組成物から金属製またはセラミック製成形体を製造する方法に関する。 30

【背景技術】**【0002】**

金属製またはセラミック製成形物は、金属粉及び / 又はセラミック粉とともに有機バインダーを含む熱可塑性組成物の射出成型、押出成型または圧縮成形で製造できる。これらは、充填材レベルの高い有機ポリマー成型組成物である。熱可塑性組成物を圧粉体に成形した後、有機バインダーを除去し、得られるバインダー非含有の圧粉体(褐色体)を焼成する。

【0003】

粉末射出成型プロセス用の第一のバインダーは、一般的には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系のものである。この場合、圧粉体をまず溶融させてワックスを除き、残存バインダーをゆっくりと熱分解により燃焼させる。溶融のためには、この圧粉体を粉末床中に入れる必要がある。これは溶融の結果、実質的に圧粉体に力がかからないからである。熱的なバインダー除去のための後のバインダー系では溶融を行わない。これは、高コストで不便な粉末中への圧粉体の埋没とこれに続く取り出しには、時間がかかりすぎるためである。 40

【0004】

通常、完全な熱的バインダー除去のための改善されたバインダー系は、例えば D E 19925197 に記載のように、数個の成分らなっている。いろいろな温度で加熱すると、これらの成分が成型物から徐々に放出され、少なくとも 400 ℃までは、通常比較的小量のバインダー成分が存在し、残留バインダーと考えることができる。完全な熱的バイン 50

ダー除去には1～3日が必要であり、非常に遅い。

【0005】

さらに改善されたプロセスは溶媒バインダー除去法であり、ここでは異なる溶解度をもつバインダー成分を含むバインダー系が使用される。圧粉体のバインダー除去には、バインダー成分の一つを先ず溶媒で除き、次いで、残留している溶媒に不溶であるか難溶である残存バインダー成分をゆっくりとした熱分解により成型物から除く（例えば、U.S.4,197,118またはEP501602を参照）。この過程で、残存バインダーの溶融範囲を通過するため、この粉末成型物の塑性変形が不可避となる。

【0006】

WO2011/016718A1には、ポリマー（例えば、POM）と非高分子溶媒（モル質量<3009/mol, 融点>RT）とからなるバインダー混合物をポリマーとして用いる粉末射出成型プロセスが記載されている。上記溶媒は、先ずこし取るか蒸発させられる。残存ポリマーは、熱的バインダー除去で除かれる。このプロセスの欠点は、バインダーが、粉末と混合され射出成型機中で処理されると、その非高分子溶媒を気化させることである。この低分子量成分が圧粉体表面に滲み出て射出金型を汚す。また圧粉体の強度が大幅に低下する。

10

【0007】

R.M. Germanは、その「粉末射出成型」ハンドブック、MPIF、1990、4章、115頁中で、溶媒バインダー除去について記載している。「バインダー中には二つの構成成分が、ほぼ等比率で存在している。このため、これらが粒子間の空隙構造中に相互に結合して存在できる。このバインダーの相互結合性は、各構成成分が30体積%であっても容易に維持できる。このため、有効なバインダー調合物は、一つの主成分を70～30体積%で含んでいる。」

20

【0008】

先行技術のもう一つの圧粉体からのバインダー除去方法は、圧粉体を高温のガス状の酸含有雰囲気中で処理して触媒的にバインダー除去するものである。EP-A0413231には、例えば、焼成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の混合物を圧粉体に成形し、次いでこの圧粉体を、ガス状の酸を含む雰囲気で、例えばフッ化ホウ素含有またはHNO₃含有雰囲気中で処理して、このバインダーを除去する無機焼成成型物の製造方法が記載されている。次いでこの処理後の圧粉体は焼成される。焼成可能な粉末の例には、Al₂O₃やZrO₂、Y₂O₃などの酸化物系セラミック粉、SiCやSi₃N₄、金属粉などの非酸化物系セラミック粉が含まれる。

30

【0009】

しかしながら、POMのみからなるバインダー相を用いると、実際には焼成密度が低くなり過ぎて満足な結果が得られない。

【0010】

EP-A0444475には、セラミック成形体に適当なバインダー組成物であって、ポリオキシメチレンに加えてポリ-1,3-ジオキソラン、ポリ-1,3-ジオキサンまたはポリ-1,3-ジオキセパンをさらに可溶性ポリマーとして含むか、脂肪族ポリウレタン、脂肪族ポリエポキシド、ポリ(C₂-₆-アルキレンオキシド)、脂肪族ポリイミドまたはポリアクリレート、またはこれらの混合物を、POM中に分散可能なポリマーとして含むバインダー組成物が記載されている。

40

【0011】

EP0465940A1とDE10019447A1には、金属製成形体製造用の熱可塑性成形組成物であって、焼成可能な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共に非混和のポリマーと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。他の有用なポリマーには、ポリオレフィン（特に、ポリエチレンとポリプロピレン）や、PMMAなどのメタクリル酸エステルのポリマーがあげられる（EP0465940A1）。DE10019447A1には、金属製またはセラミック製成形体製造用の無機物粉末のバインダーであって、ポリオキシメ

50

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少なくとも一種のC₂-₈-オレフィン系ポリマー、ビニル芳香族モノマー、脂肪族C₁-₈-カルボン酸のビニルエステル、ビニルC₁-₈-アルキルエーテルまたはC₁-₁₂-(メタ)アクリル酸アルキルとからなるポリマー系の混合物を含むものが記載されている。

【0012】

WO 2008 / 006776 A1には、金属製成形体製造のための無機物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C₂-₈-オレフィンとポリ-1,3-ジオキセパンまたはポリ-1,3-ジオキソランからなるポリマー系の混合物であるものが記載されている。

【0013】

上記のPOMバインダー系を使用する場合、高温のガス状の酸(例えば、水素ハロゲン化物、ギ酸または硝酸)を含有する雰囲気中で圧粉体を処理して、圧粉体から触媒的にバインダーを除く。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完全に分解され、次いでゆっくりとした残存ポリマーから熱的にバインダーを除去する。ここでも、残存バインダーの溶融範囲を通過するため粉末成型物の塑性変形が不可避となる。触媒的除去の場合の残存バインダー量は、通常約10%である。低残存バインダー量のため、塑性変形は通常、溶媒バインダー除去の場合より少ない。

【0014】

なお、この場合の残存バインダー量は通常30~70%である。

【0015】

反応性の粉末表面の場合、上記の酸(特に硝酸)での触媒的バインダー除去で酸と表面の反応が起こり、問題を起こすことがある。この反応の影響は大きく、侵入深度が0.5ミリ前後となると空隙がブロックされてバインダー除去が停止する。例えば、銅や銅含有合金の場合、体積の大きな硝酸が成型物内側へのアクセスをブロックするため、HNO₃でのバインダー除去は不可能であり、低Cu含量の場合では、除去は一定量にしかならない。コバルトにも同様な挙動が知られている。

【0016】

しかしながら、HNO₃と反応せず、バインダー除去が完全に通常に進む他の金属でも問題が起こることが経験的にわかっている。これらの場合は、表面反応のみが進行し、バインダー除去率が、あるとしてもほとんど検知できない程度にまで低下しているようである。それでも、この焼結製品では、例えばチタンの場合には酸素含量の増加が認められ、あるいは炭素含有合金(例えば、鉄の)の場合には、ガス状の炭素酸化物が生成する反応の結果、炭素の低下が認められる。

【0017】

HNO₃との反応が明確でない粉末の他の例にはWやV、Mg、Mnが、またALNやSi₃N₄などのセラミック粉が含まれる。特に、IN713CやMAR246、GMR235、IN100などの反応性金属(例えば、Al-及び/又はTiを含むスーパーアロイ)を含む合金の場合、これらの表面反応は、バインダー除去の進行を妨害しないが、これらに由来するAl含有酸化物層とTi含有酸化物層は後の焼成工程で還元が不可能となり、これらの合元素が、次いで合金形成に利用できないか、できてもほんの少量となる。焼結製品の材料特性が低下するか、使用不可能となる。

【0018】

酸化に敏感な焼成材料(例えば、WC/CoやCu)のシュウ酸での触媒的バインダー除去が、WO 94 / 25205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、HNO₃と直接比較するとはるかに遅く、固体状のシュウ酸の量の計測に問題があり、現在までこの方法は工業的に利用されていない。

【0019】

過去30年間の粉末射出成型に関するすべての文献は、有機バインダーは数種の成分からなる必要があるとしている。一般に、少なくとも二成分が存在し、うち一成分が第一のバインダー除去工程で除かれ、もう一つの成分が成型物中に残存バインダーとして残留す

10

20

30

40

50

る。

【0020】

この残存バインダー（「骨格」と呼ばれる）の機能と重要性は、褐色体の輸送（例えば、品質コントロール試験への、またはバインダー除去炉から焼成炉への輸送）を可能とするためには、この骨格が褐色部品中の基本強度を確保させる必要があるという事実から説明される。また、先ず粉末粒子間の接触をさせ次いで緻密化にかける拡散処理は通常約 600 ~ 1000 でのみ行われるため、焼成運転の初期段階での残存バインダーは、成型物がその形態のまま保持されることを保証する必要がある。この温度未満では、残存バインダーを含まない無バインダー成型物は、強度のない純粹な粉末粒子の圧密物（実質的には砂の城）に相当すると考えられる。

10

【0021】

R. M. Germanは、その「粉末射出成型」ハンドブック、M P I F 1990、4章、99頁中で、「バインダーは、粉末を所望の形状に均一に圧密化し、焼成開始まで粒子をその形状に保持するために用いられる一時的な材料である」と述べている。

【0022】

残存バインダーの含量は、バインダー相の約 10 重量% から最大で 70 質量% の間で変動し、この含量は、用いる第一のバインダー除去方法とポリマーの種類により決まる。

【0023】

先行技術によると、この残存バインダーは、例外なく熱分解で除かれる。残存バインダーが褐色体から除かれる温度は、選ばれたポリマーと炉の保護ガスの選択に依存するが、通常 300 ~ 600 の温度範囲であり、特に 400 ~ 500 の温度範囲内である。

20

【0024】

これまでの熱的な残留バインダー除去方法の欠点は、これが望まざる反応性物質の生成源となることである。この熱的な残留バインダー除去の間に、通常、ポリマー鎖が切れて短鎖に分断される。多くのポリマー中に炭素が副生成物として生成し、この炭素は非常に細かく分布しており反応性がある。この反応性の炭素が、今度は反応性の金属または合金元素と結合して、他の望まざる第二の相（炭化物）を形成することがある。

【0025】

残留バインダーはまた、焼成炉の運転にも悪影響を及ぼし、その加熱速度は、常に残存バインダーの熱分解を考慮に入れる必要があり、残存バインダーの炭化の結果、炭素含量のコントロールに問題が出ることが多い。

30

【0026】

したがって、焼成炉は、炉のコントロールが難しいある温度範囲（300 ~ 600）内で特定の仕事を達成する必要がある。電力の出力の面から、焼成炉は 1200 を超える高温領域に設計されている。焼成炉は、特に M I M 用のバッチ型焼成炉は、モリブデンを使用するため非常に高価であり、熱分解に注意を払う必要がないことは重要なコスト的利点となると考えられる。残存バインダーを使用せずに高い加熱速度とすることで、サイクル時間を 20 ~ 40 % 短縮することができると考えられる。

【0027】

もう一つの欠点は、焼成炉が残存バインダーの分解生成物で影響を受け、この分解生成物を、複雑な構造物により炉から排出し、通常凝縮させる必要がありが、これがかなりのメンテナンス作業を引き起こすことである。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0028】

【特許文献 1】DE 19925197

【特許文献 2】U S 4,197,118

【特許文献 3】E P 501602

【特許文献 4】W O 2011/016718 A1

【特許文献 5】E P - A 0413231

50

【特許文献 6】 E P - A 0 4 4 4 4 7 5

【特許文献 7】 E P 0 4 6 5 9 4 0 A 1

【特許文献 8】 D E 1 0 0 1 9 4 4 7 A 1

【特許文献 9】 E P 0 4 6 5 9 4 0 A 1

【特許文献 10】 D E 1 0 0 1 9 4 4 7 A 1

【特許文献 11】 W O 2 0 0 8 / 0 0 6 7 7 6 A 1

【特許文献 12】 W O 9 4 / 2 5 2 0 5

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0029】

10

したがって、本発明の目的は、金属製またはセラミック製成形体の改善された製造方法であって、上記の制限なく焼成可能で反応性の粉末にも適当である実質的に残存バインダーを含まない成型物を与えることのできる方法を開発することである。

【課題を解決するための手段】

【0030】

本目的は、バインダー除去を二工程で行うことで、即ち第一のバインダー除去工程で溶媒で圧粉体から第一のバインダー成分を溶出させ、第二のバインダー除去工程で酸触媒下で残留しているバインダー成分を除去することで達成される。

【0031】

本発明は、

20

A) 4 0 ~ 6 5 体積%の少なくとも一種の焼成可能な無機粉末 A と、

B) 3 5 ~ 6 0 体積%の、

B₁) 5 0 ~ 9 5 質量%の一以上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) 均一にB₁)に溶解したあるいはB₁)に分散した5 ~ 5 0 質量%のバインダーとしてのポリマーで、平均粒度が1 μm未満のものと、から構成される混合物(B = B₁+B₂)、および

C) 0 ~ 5 体積%の分散助剤と、を含む

(なお、成分A)とB)とC)の合計が1 0 0 体積%である)

熱可塑記録材料から射出成型または押出で圧密体を作り、

30

a) 成型物から、バインダー成分B₂を抽出するが、バインダー成分B)が不溶である溶媒で成型物を処理し、

b) 次いで乾燥により成型物からこの溶媒を除き、

c) 次いで成型物からバインダー成分B₁を除く酸含有雰囲気でこの成型物を処理してバインダーを除くことからなる、

バインダー除去と焼成により金属製またはセラミック製成形体を製造する方法を提供する。

【0032】

このポリオキシメチレンのホモポリマーまたはコポリマー(POM)は既知であり市販されている。このホモポリマーは、通常ホルムアルデヒドまたはトリオキサンの重合で、好ましくは適當な触媒の存在下での重合で製造される。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、トリオキサンと他の環状または線状のホ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。「主モノマー」は、モノマー総量中の、即ちメインモノマーとコモノマーの合計中のこれらのモノマーの比率が、モノマーの総量中のコモノマーの比率より大きいことを示すものである。通常、これらPOMポリマーは、メインポリマー鎖中に少なくとも5 0 モル%の繰り返し-CH₂O-単位を持っている。適當なポリオキシメチレンコポリマーは、E P - A 0 4 4 6 7 0 8 (3頁39行~4頁31行)に記載されている。

40

【0033】

成分B₂)の比率は、バインダーB)の総量に対して好ましくは5 0 ~ 9 5 質量%であ

50

り、より好ましくは 70 ~ 90 質量 % である。

【0034】

成分 B₂) の比率は、バインダー B) の総量に対して好ましくは 5 ~ 50 質量 % であり、より好ましくは 10 ~ 30 質量 % である。

【0035】

適当な成分 B₂) は、原則として、ポリオキシメチレンホモポリマーまたはコポリマー B₁) に均一に可溶であるかそこに分散可能な、必要な粒度を持つポリマーである。

【0036】

この種の好ましいポリマー B₂) は、ポリオレフィンや脂肪族ポリウレタン、脂肪族未架橋ポリエポキシド、ポリエーテル、脂肪族ポリアミド、ポリアクリレート、これらの混合物である。上記の好ましいポリマー B₂) が同様に E P - A 0 4 4 6 7 0 8 (4 頁 34 行 ~ 7 頁 12 行) に記載されている。10

【0037】

上記のポリマー B₂) 中で特に好ましいのは、ポリエーテル、特にポリ - (C₂ ~ 6) - アルキレンオキシド、具体的にはポリエチレンオキシド (P E O) やポリプロピレンオキシド、ポリ - 1 , 3 - ジオキセパン (P D P) 、ポリ - 1 , 3 - ジオキソラン、ポリテトラヒドロフラン、またはこれらの混合物であって、好ましくは平均分子量 (重量平均) が、 600 ~ 50000 g / mol の範囲のもの、より好ましくは 2000 ~ 30000 g / mol 、最も好ましくは 5000 ~ 20000 g / mol の範囲のものである。これらの製品は市販されているか、相当する製造プロセスが当業界の熟練者には既知であり、このためここでは詳細な説明が不要である。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。20

【0038】

この焼成可能な無機粉末 A は、すべての既知の適当な焼成可能な無機粉末、特にまた反応性粉末及び / 又は酸化に敏感な粉末から選ぶことができる。金属粉末や金属合金粉末、金属カルボニル粉末、セラミック粉末、これらの混合物から選ばれることが好ましく、特に金属粉末が好ましい。

【0039】

粉末状で存在しうる金属の例には、アルミニウム、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、また Nd や Sm 、 Y などの代表的な希土類が含まれる。粉末状金属合金の例には、高合金スチールまたは低合金スチールや、アルミニウムや鉄、チタン、銅、ニッケル、タングステン、コバルト系の金属合金があげられる。調整後の合金の粉末を用いても、個々の合金構成成分の混合粉末を用いてもよい。これらの金属粉末や金属合金粉末、金属カルボニル粉末は、混合物として使用することもできる。適当な無機粉末は、 Al₂O₃ や ZrO₂ 、 Y₂O₃ などの酸化物セラミック粉末や、 SiC や Si₃N₄ などの非酸化物セラミック粉末、 NiZnFe₂O₄ などのより複合な酸化物粉末、 CoAl₂O₄ などの無機の顔料である。反応性粉末や酸化に敏感な粉末には、特に銅やコバルト、 Ti 、 W 、 V 、 Mg 、 Mn 、 Nd 、 Sm 、 Y 、またこれらの合金の粉末や、 AlN や Si₃N₄ などのセラミック粉末、アルミニウム及び / 又はチタンの合金、 IN713C や MAR246 、 GMR235 、 IN100 などのいわゆるスーパーアロイ、メイン構成成分として Nd - Fe - B と Sm - Co を持つ磁石技術から既知の合金が含まれる。30

【0040】

粉末の粒度は好ましくは 0.1 ~ 50 μm であり、より好ましくは 0.3 ~ 30 μm である。これらの金属粉末、金属合金粉末、金属カルボニル粉末、セラミック粉末は、混合物で使用することもできる。

【0041】

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んでもよい。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の例は、ステアリン酸、ステアラミド、ヒドロキシステアリン酸、脂肪族アルコール、脂肪族アルコールスルホネー40

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。分散助剤を、成分A)とB)とC)の合計に対して1~5体積%の量で使用することが特に好ましい。

【0042】

また、これらの熱可塑性組成物は、成形中の混合物の流動特性に好影響を与える通常の添加物や加工助剤を含んでいてもよい。

【0043】

本発明の方法で用いる熱可塑性組成物は、混練機または押出機中で、150~200の温度で通常の方法で製造できる(EP-A-0413231参照)。この組成物を冷却後に粒状化することも可能である。ある好ましい実施様態においては、この成形用熱可塑性組成物が、成分B)を溶融し、成分A)また必要なら成分C)を混合して製造される。例えば、成分B)を二軸押出機で、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)の溶融流中に成分A)を、所要量、同じ範囲の温度で投入する。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を、溶融成分A)の存在下で成分B)とC)を150~220の温度で溶融して製造することもできる。

【0044】

この熱可塑性成型組成物を射出成型で成型するために、通常のスクリュー/ピストン型射出成型機を使用することもできる。成形は、一般的には温度が60~140の金型中で、175~200の温度で3000~20000kPaの圧力で行われる。

【0045】

本発明の方法では、金型から取り出された圧粉体を、次いで工程a)で溶媒で処理する。溶媒はバインダー成分B₂)の化学的性質に応じて選択される。以下、いくつかのバインダー成分B₂)に対する溶媒を例示する；他のバインダー成分B₂)の溶媒は、当業界の熟練者には既知であろう。適当な溶媒混合物を使用することもできる。

【0046】

ポリオレフィンは、非極性溶媒に、例えばペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタンまたはベンジンに溶解させることが好ましく、またベンゼンなどの芳香族溶媒に溶解させることが好ましい。

【0047】

ポリアクリレート(例えば、PMMA)とポリアミドは、一般的には以下の溶媒：ジエチルエーテルやテトラヒドロフランなどのエーテル、メチルエチルケトンやアセトンなどのケトン、ブチロラクトンなどのエステル、エタノールなどのC₁-C₄-アルコールに可溶である。

【0048】

ポリテトラヒドロフランやポリ-1,3-ジオキセパン、ポリ-1,3-ジオキソラン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなどのポリエーテルは、例えばテトラヒドロフランまたはアセトンなどの溶媒や、エタノールやイソプロパノールなどのC₁-C₆-アルコールに可溶である。ポリエチレンオキシドは、さらに水に溶解することもある。

【0049】

バインダー成分B₂)用の溶媒として水を用いるのが特に好ましい。これは、水は、不燃性であるため、取り扱いが容易で、より環境にやさしいためである。

【0050】

水を溶媒として使用する場合、反応性焼成粉末及び/又は酸化に敏感な焼成粉末Aには、通常の腐食防止剤を、例えばチンマー・シュワルツ社(Zschimmer & Schwarz)から入手可能なアミノトリス(メチレンホスホン酸)や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-トリカルボン酸などの変性ホスホネートをこれに添加することが好ましい。

【0051】

10

20

30

40

50

極めて高反応性の焼成粉末A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で処理することが好ましく、具体的にはテトラヒドロフランかジエチルエーテル、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で処理することが好ましく、アセトン処理がより好ましい。

【0052】

本発明の方法の工程a)での成型物の溶媒処理は、例えばDE-A 4 3 3 7 1 2 9に記載のように、潤滑剤で汚染された工作物を洗浄するための閉鎖型溶媒回路を備えた通常の設備で実施可能である。溶解作業を早めるため、工程a)を高温で行なうことが好ましく、即ち室温より高く溶媒の沸点までの温度で、特に高くて120の温度で行なうことが好ましい。溶媒の沸点で還流下で工程a)を行うことが特に好ましい。

10

【0053】

バインダー成分B₁)として用いられるポリオキシメチレンのホモポリマーとコポリマー-(POM)または本発明の方法の工程a)用の第二のバインダーは、120までの実質的にすべての汎用溶媒に耐え、120までの高温であっても非常に高い安定性を示す。

【0054】

本発明の方法の工程a)の抽出では、成形体中と溶媒との間に可溶性バインダー成分B₂)の大きな濃度差があることが好ましい。後者は、使用溶媒を頻繁にフレッシュな溶媒で置き換えることで、及び/又は使用溶媒を抽出材料の表面から速やかに、例えば循環により除くことで達成される。

20

【0055】

本発明の方法の工程a)での溶媒処理は、成型物からバインダー成分B₂)が少なくとも75%除かれるまで、好ましくは85%、より好ましくは90%除かれるまで行なうことが好ましい。この状態は、通常4~30時間で達成される。必要な処理時間は、処理温度やバインダー成分B₂用の溶媒の品質、

成分B₂の分子量、成形体の大きさにより変わる。

【0056】

この抽出の後、この多孔質で溶媒で飽和した圧粉体を、本発明の方法の工程b)でさらに乾燥させる必要がある。この乾燥は、従来の方法で、例えば真空乾燥炉を用いてあるいは加熱キャビネット中で行われる。この乾燥温度は溶媒の沸点により決まるが、突然の乾燥操作あるいはあまりに速い乾燥操作による圧粉体品質の低下のリスクを避けるためにやや低くする必要がある。通常、乾燥は0.5~8時間以内に終了する。

30

【0057】

本発明の方法の工程c)の酸処理は、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時間行なうことが好ましい。必要な処理時間は、処理温度や処理雰囲気中の酸の濃度と種類、成形体の大きさにより変わる。通常の条件下では、これは、一般的には、大気中(一般的には窒素中)で酸濃度が約4~5体積%である。特に穏やかに触媒的バインダー除去を行うために、酸の量を減らして約0.1~1体積%とすることが好ましいこともある。

【0058】

本発明の方法の工程c)の処理に適当な酸は、例えば、室温でガス状の、または少なくとも処理温度で気化可能な無機酸である。例としては、ハロゲン化水素と硝酸があげられる。適当な有機酸は、ギ酸、酢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との付加物である。

40

【0059】

上記の酸のため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、一般的にはこのガスを前もって酸を通して、酸を含ませておく。このガスを含むキャリアガスを処理温度にまで行っていく。なお、この温度は、酸の凝縮を防ぐため負荷時の温度より適度に高くなっている。計量装置によりこの酸をキャリアガス中に混合させ、この混合物を酸が凝縮しない程度にまで加熱することが好ましい。

50

【0060】

本発明の方法の工程c)の処理に適当で好ましい他の酸、特に反応性の及び／又は酸化に敏感な焼成可能な粉末A用に適当で好ましい他の酸は、室温では個体で、高温で昇華または溶融する酸、好ましくは80～200の間に昇華点または融点をもつ酸である。特に好ましいのはシュウ酸であり、好ましくはシュウ酸無水物またはシュウ酸二水和物である。シュウ酸無水物の、ギ酸、酢酸またはこれらの混合物の溶液の使用が好ましい。

【0061】

グリオキサル酸も好適である。他には、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あげられる。これらは、バインダー除去に単独でも使用できるし、空気、窒素または希ガスなどのキャリアガスとともに使用することもできる。10

【0062】

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、気相で残留バインダーに作用し、冷却後にバインダー除去装置の壁面上に脱昇華あるいは固化する。続くバインダー除去操作で、酸が気相に再変換される。つまり、これらの酸は効果的に装置内に留まる。

【0063】

定量的な添加を容易にするため、上述の室温で個体で高温で昇華または溶融する酸を、極性溶媒の溶液、好ましくは沸点が200未満の極性溶媒中の溶液の形で使用することが適當かもしれない。このような有用な極性溶媒には、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、特にギ酸及び／又は酢酸などの有機酸が含まれる。20

【0064】

室温で個体で高温で昇華または溶融する酸を用いる場合、本発明の方法の工程c)の酸処理は、100～160の範囲の温度で行なうことが好ましい。

【0065】

本発明の方法の工程c)の酸処理は、好ましくは成型物中の残存バインダー含量が0.5質量%未満となるまで、より好ましくは0.3質量%未満、最も好ましくは0.2質量%未満となるまで行われる。

【0066】

本発明の方法の工程c)の酸処理は、しばしば触媒的バインダー除去と呼ばれ、同様にEP-A 0 4 1 3 2 3 1に記載の原理で作動する工業設備でも行われる。30

【0067】

本発明の方法によりバインダーが除かれた生成物は、通常焼成により所望の成形体に、特に金属製またはセラミック製成形体に変換される。この焼成は、必要なら200～600の温度範囲内で、5～10/m inの高加熱速度で行なうことができる。

【0068】

本発明の方法により、反応性の金属粉末またはセラミック粉末の圧粉体から実質的に残渣を残すことなくバインダー除去でき、このため本発明の方法で得られる成形体は、より優れた材料特性をもつ。本発明の方法はまた、焼成炉中でのサイクル時間を短縮し、その保守の必要性を減らすことができる。40

【0069】

本発明を以下、実施例で説明する。

【0070】

以下の実施例では、試験組成物をコニカルミキサーで混合し、190に加熱されたラボ室押出機で混合・ペレット化した。

【0071】

実施例1

成型組成物1の組成は次の通りである：

-56.75体積%の、98質量%の鉄カルボニル粉末と2質量%のニッケルカルボニル粉末の混合物：50

- 43.25 体積%のバインダーで、
+ 90 質量%の、2モル%の1,3-ジオキセパンを含むポリオキシメチレン
+ 10 質量%の、モル質量が2000で、メチル基で末端封鎖されたポリエチレンオキシドを含むもの。

【0072】

実施例2

成型組成物2の組成は次の通りである：

- 56.75 体積%の、98 質量%の鉄カルボニル粉末と2 質量%のニッケルカルボニル粉末の混合物

- 43.25 体積%のバインダーで
+ 80 質量%の、2モル%の1,3-ジオキセパンを含むポリオキシメチレン
+ 20 質量%の、モル質量が2000で、メチル基で末端封鎖されたポリエチレンオキシドを含むもの

【0073】

実施例3

成型組成物3の組成は次の通りである：

- 56.75 体積%の、98 質量%の鉄カルボニル粉末と2 質量%のニッケルカルボニル粉末の混合物

- 43.25 体積%のバインダーで
+ 50 質量%の、2モル%の1,3-ジオキセパンを含むポリオキシメチレン
+ 50 質量%の、モル質量が2000で、メチル基で末端封鎖されたポリエチレンオキシドを含むもの

【0074】

実施例4

成型組成物4の組成は次の通りである：

- 56.75 体積%の、98 質量%の鉄カルボニル粉末と2 質量%のニッケルカルボニル粉末の混合物

- 43.25 体積%のバインダーで
+ 90 質量%の、2モル%の1,3-ジオキセパンを含むポリオキシメチレン
+ 10 質量%の、モル質量が2000であるポリテトラヒドロフラン
を含むもの

【0075】

実施例5

成型組成物5の組成は次の通りである：

- 64 体積%の、平均粒度が7 μmで組成が17-4PH(DIN 1.4542)である金属粉

- 36 体積%のバインダーで
+ 80 質量%の、2モル%の1,3-ジオキセパンを含むポリオキシメチレン
+ 20 質量%の、モル質量が2000で、メチル基で末端封鎖されたポリエチレンオキシドを含むもの

【0076】

実施例6

成型組成物6の組成は次の通りである：

- 47 体積%の、組成がZrO₂のセラミック粉末 - 5 質量%の平均粒度が0.3 μmのY₂O₃

- 51 体積%のバインダーで
+ 80 質量%の、2モル%の1,3-ジオキセパンを含むポリオキシメチレン
+ 20 質量%の、モル質量が2000のポリ-1,3-ジオキセパン
を含むもの

- 2 体積%の分散剤、モル質量が500のエトキシ化脂肪族アルコール

10

20

30

40

50

【0077】**実成分の射出成型試験**

実用目的での一般的な成型組成物の適性の試験を、複雑で重い部品（図1）、位置1の2個のフィルムゲートで射出成型された複雑な形状のヒンジを用いて行った。

【0078】

図1は、上にはこの部品の側面図を示し、下にその上面図を示す。位置1はフィルムゲートを示し、位置2はこの部品の自重による破損場所を示す。

【0079】

この部品の長さは100mmである。金属粉例1～5中で得られた焼成部品の重量は約34gであった。実施例6では約26gであった。

10

【0080】

この成分の自重がバインダー除去後に平均を超える強度を要求するため、試験結果が実際に適切となるようにした。

【0081】**射出成型機での加工の試験**

成型組成物1～5を、190の射出成型機のバレル中で溶融させた。射出金型は135で加熱した。セラミック成型組成物6をバレル温度が175で処理した。一般に、この射出圧力は約1900barが必要であった。高いPEO含量で、200と低質量の成型組成物3のみが、1100barで加工できた。

【0082】

20

成形組成物1～6は、離型前に必要な冷却時間が異なっていた。第二のバインダーを多く含む（20%以上）成型組成物はやや柔らかかったため、圧粉体を傷つけることなく取り外すにはより長い冷却時間を必要とした。

【0083】

成型組成物1～6はすべて、特に問題なく加工できた。

【0084】**バインダー除去と焼成の試験**

成型組成物1～6から製造した圧粉体を溶媒中で前処理し、次いで触媒的にバインダーを除去し、焼成した。

【0085】

30

この溶媒でのバインダー除去のために、圧粉体を三口フラスコ中で攪拌下で還流しながら沸騰溶媒中で処理した。この溶媒中で7時間、14時間、21j間、28時間保存後、実施例1～4の圧粉体を取り出し、乾燥させて秤量した。実施例5aと6の圧粉体は、保管（28時間）後に再度秤量した。

【0086】

表1は、重量減少の結果を、アセトンを用いる溶媒第一のバインダー除去の理論量の百分率で示す。

【0087】

【表 1】

実施例	バインダー組成(質量%)	アセトンでの処理(時間)	成型物の重量減少(理論の%)			
			7 h	14 h	21 h	28 h
1	POM - 10 % PEO 2000		59	77	84	89
2	POM - 20 % PEO 2000		70	85	92	95
3	POM - 50 % PEO 2000		71	85	94	97
4	POM - 10 % PTHF 2000		69	81	85	88
5a	POM - 20% PEO 2000					90
6	POM - 20 % PDP 34 000					84

【0088】

沸騰溶媒中での最大のバインダー除去率が、成型組成物中のバインダー含量が 20 質量 % の成分 B₂) の時に得られることが明らかである。成型組成物中の P E O 含量が最大である実施例 3 では、溶解作業があまり速くはない。成型組成物中の成分 B₂) が 10 質量 % であっても(実施例 1) 、除去は驚くほど効率的である。

【0089】

実施例 6 の成型組成物の場合、重量減少率は、ポリ - 1 , 3 - ジオキセパンプラス分散剤の総量に対するものである。

【0090】

成型組成物 5 から作られた圧粉体は、さらに実施例 5 で、水を溶媒として用いてバインダー除去した(表 2 参照)。

【0091】

表 2 から、成型物中に存在する P E O バインダー内容物の除去が、アセトン中よりは遅いものの、沸騰水でも可能であることがわかる。

【0092】

【表 2】

実施例	バインダー組成物(質量%)	水での処理(時間)	成型物の重量減少(理論の%)			
			7 h	14 h	21 h	28 h
5b	POM - 20% PEO 2000		54	67	72	75

【0093】

最初の溶媒でのバインダー除去に続く触媒的酸バインダー除去は、実施例 1 ~ 6 の部品を用いて 110 の 501 試験室炉中で行った。不活性化のため 5001 / h の窒素でページした。1 時間後、30 m l / h の H N O₃ をこの 500 m l / h の窒素でページされている炉中に投入し気化させた。6 時間のバインダー除去後、ポリアセタール含量が、全成分から少なくとも 98 % にまで減少した。

【0094】

実施例 5 a と 5 b の粉末成型物は全く完全というわけではなかった。側面図右側のアーム(図 1 の位置 2) が壊れていた。8 時間の酸処理で酸の投入量を 15 m l / h に落してよりゆっくりとより穏やかにバインダー除去を行って、変形のない完全にバインダーを含まない成型物が得られた。

【0095】

10

20

30

40

50

この二段のバインダー除去後に得られた実施例 1 ~ 4 の粉末成型物を、窒素下でモリブデンライニングをしたモリブデン焼成部品をもつ 301 の焼成炉中で焼成した。

【0096】

その焼成曲線は次の通りである：

- 室温から 600 、 3 / min
- 600 での保持時間： 1 時間
- 600 から 1280 、 5 / min
- 1280 での保持時間： 1 時間
- 冷却、 5 / min で 1000 へ
- 炉から取り外し、自然冷却。

10

【0097】

残留バインダーを含む褐色部品用のこの標準的な焼成プログラムで、実施例 1 ~ 4 のすべての成型組成物を、好ましい焼成密度である少なくとも 7.59 g / cm³ とすることができた。

【0098】

その後、より速い熱速度の 5 / min と 10 / min で、 600 での保持の段階をとばして焼成試験を行った。これらの過酷な条件下でも、実施例 1 ~ 4 の褐色部品で、残存バインダーを含まない粉末成型物から焼成密度が少なくとも 7.59 g / cm³ である申し分のない焼成部品を得ることができた。

【0099】

20

実施例 5a と 5b の二段でのゆっくりとしたバインダー除去（実施例 5a : アセトン、実施例 5b : 水）で得られた成型組成物 5 の粉末成型物を、水素下でモリブデンライニングしたモリブデン焼成する部品を持つ 301 焼成炉中で焼成した。この焼成曲線は次の通りである。

【0100】

- 室温から 1280 、 5 / min
- 1380 での保持時間： 1 時間
- 冷却、 5 / min で 1000 へ
- 炉から取り出し、自然冷却

【0101】

30

実施例 5 の成型物の場合も、なんら問題なくより速い焼成プログラムで処理できた。得られた焼成部品は、好ましい焼成密度である 7.68 g / cm³ を達成していた。

【0102】

二段のバインダー除去後に得られた実施例 6 の粉末成型物を、大気下で市販の磁製焼成炉中で焼成した。その焼成曲線は次の通りである。同様に保持の段階がない。

【0103】

- 室温から 1500 、 5 / min
- 1500 での保持時間： 1 時間
- 冷却、 5 / min で 1000 へ
- 炉から取り出し、自然冷却

40

【0104】

得られた焼成部品は、完全に変形がなく無欠陥であり、良好な焼成密度である 6.05 g / cm³ をしていた。

【0105】

実施例 1 ~ 6 から、残存バインダーが存在していないても無傷の焼成部品を製造可能であることがわかる。通常のゆっくりした焼成プログラムを捨て去ることができるため、かなり短い焼成サイクルを達成できる。

【0106】

下記の実施例 7 と 8 では、特に反応性粉末に適当なプロセスの例を述べる。

【0107】

50

比較例 1

成型組成物 7 の組成は次の通りである：

【0108】

- 54 体積%の、97 質量%のアルミニウム粉末と3 質量%のマグネシウム粉の混合物、その平均粒度はともに18 μmである
- 46 体積%のバインダーで、
- + 87 質量%の、2 モル%の1,3-ジオキセパンを含むポリオキシメチレンと
- + 13 質量%の、7 エチレンオキシド単位をもつエトキシ化C13-C15-オキソアルコールを含むもの。

【0109】

10

この成型組成物を用いて、射出成型機でISO2740 の引張試験試料を作成した。

【0110】

この引張試験試料から、従来の触媒法により、501 炉中で140 で5001/h の窒素（工業グレードの純度）中4 体積%のHNO₃ を用いて10 時間かけてバインダーを除去した。このバインダー除去の後に、バインダーを含まない引張試験試料の表面に小さなビーズ状の成長が認められた。これは、マグネシウムとHNO₃ の反応の結果生成したものと考えられる。

【0111】**実施例 7**

成型組成物 7 の同じ引張試験試料を還流下沸騰アセトンで24 時間バインダー除去して、エトキシ化脂肪族アルコールを溶出させた。24 時間後、92 %のエトキシ化脂肪族アルコールが除かれた。

20

【0112】

この後、昇華シャーレ上で、140 で80 g のシュウ酸無水物を用いて触媒的バインダー除去を24 時間かけて行った。この二段のバインダー除去の後では、バインダー除去後の引張試験試料の表面上に成長は見られなかった。

【0113】

この後で、成型組成物 7 の褐色部品を次のプログラムで焼成した。

【0114】

- 室温から420 、3 / min 、酸素中
- 420 での保持時間：1 時間、次いで窒素に切り替え（露点：-50 ）
- 420 から665 、3 / min
- 665 での保持時間：1 時間
- 冷却、5 / min で400 へ
- 炉から取り出し、自然冷却。

30

【0115】

この焼成部品から以下の分析結果が得られた（表3）：

【0116】**【表3】**

焼成部品	比較例1	実施例7
焼成密度	2.36 g/cm ³	2.42 g/cm ³
炭素含量	0.045%	0.039%
酸素含量	0.30%	0.24%

40

【0117】

比較例1 の焼成部品は、成長の結果、実施例7 の焼成部品よりはるかに粗い表面をしていた。また、実施例7 で得られた焼成部品は、比較例1 の焼成部品と比べて低炭素含量で低酸素含量であり、高焼成密度であった。このため、実施例7 で製造された焼成部品から

50

、加工が容易な脆さの低い材料を製造できる。

【0118】

比較例2

成型組成物8の組成は次の通りである：

【0119】

- 64体積%の、平均粒度が $25\text{ }\mu\text{m}$ の第二グレードのチタン粉末(DIN 17862-3, 7035)
- 36体積%のバインダーで、
- + 90質量%の、2モル%の1, 3-ジオキセパンを含むポリオキシメチレンと
- + 10質量%の、モル質量が35000のポリ-1, 3-ジオキソランを含むもの。 10

【0120】

この成型組成物を用いて射出成型機によりISO 2740に記載の引張試験試料を作成した。

【0121】

この引張試験試料から、従来の触媒法により、501炉中で140~5001/hの窒素(工業グレードの純度)中4体積%の HNO_3 を用いて6時間かけてインダーを除去した。

【0122】

成型組成物8の同じ引張試験試料から、還流下沸騰アセトン中で24時間バインダーを除去した。24時間後、84%のポリ-1, 3-ジオキソランが除かれた。その後、実施例7に記載のように、これらの引張試験試料を、シュウ酸を用いる触媒バインダー除去にかけ、5.0品質のアルゴン下で次のプログラムで焼成した。 20

【0123】

- 室温~600、3 / min
- 600 での保持時間：1時間
- 600 から 1200、5 / min
- 1200 での保持時間：1時間
- 冷却、5 / min で 1000 へ
- 炉から取り出し、自然冷却

【0124】

この焼成部品で次の分析結果が得られた(表4)：

【0125】

【表4】

焼成部品	比較例2	実施例8	DIN 17862 3.7065	DIN 17862 3.7035
焼成密度	4.29 g/cm ³	4.33 g/cm ³	~	~
窒素含量	0.035%	0.037%	最大 0.07%	最大 0.05%
炭素含量	0.15%	0.06%	最大 0.10%	最大 0.06%
酸素含量	0.25%	0.20%	最大 0.30%	最大 0.20%

【0126】

結論：

本発明の実施例8より得られた焼成部品は、比較例2の焼成部品と比べて、低炭素含量、低酸素含量であり、高焼成密度である。比較例2で得られる焼成部品は、元素のCとO 40

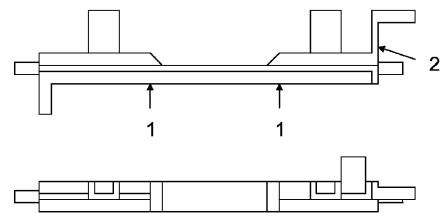
の点でのみ D I N 3 . 7 0 6 5 の基準を満足させるが、本発明の実施例 8 で得られる焼成部品は、より厳格な基準である D I N 3 . 7 0 3 5 をも満足させる。

【 0 1 2 7 】

このため、実施例 8 で製造された焼成部品から、加工が容易な脆さの低い材料を製造可能である。

【 図 1 】

Fig.1



フロントページの続き

(72)発明者 ブレーマッハー , 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

審査官 小川 武

(56)参考文献 特開平08-133845(JP,A)
特開平05-078177(JP,A)
特開平02-101101(JP,A)
特開平05-033006(JP,A)
特表2009-542880(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 4 B 3 5 / 0 0 - 3 5 / 8 0
B 2 2 F 1 / 0 0 - 9 / 0 4