

明 細 書

発明の名称：

無機粉末射出成形用組成物、並びにそれを用いた成形体及び焼結体

技術分野

[0001] 本発明は、無機粉末焼結成形体を製造するときに使用する成形用原料、それを用いた成形体、焼結体に関するものである。

背景技術

[0002] 金属やセラミックス部品の製造方法として粉末射出成形法が知られている。当該手法では金属やセラミックス、サーメット等の焼結可能な無機粉末とポリエチレンやポリプロピレン、パラフィンワックスといった有機化合物から構成される有機バインダーを溶融混練することで無機粉末射出成形用組成物を得、次いで当該組成物を原料に射出成形することによってグリーン成形体を成形した後、当該グリーン成形体を脱脂工程に付し有機バインダー成分を取り除く。最後に脱バインダーされた成形体を焼結することで所望の部品を得る。当該手法は複雑形状の部品を一度で大量に生産することが可能であり形状の自由度が高い、材料の自由度が高い、寸法精度が高い、焼結品の機械的強度が高い、などの利点がある。

[0003] この粉末射出成形法に用いられるバインダー（例えば有機バインダー）を構成する有機化合物の1つとしてポリアセタール（POM）が知られている。POMにはグリーン成形体の強度を高めると共に、脱脂時の変形を抑止し、焼結後に残渣が残らないという利点がある。

[0004] 一方、脱脂時に成形体の形状保持の為に配合されるポリエチレンや射出成形性を良好に保つ為に配合されるパラフィンワックスなどの有機化合物との相溶性が悪く、均質なフィードストックを得る為にはPOMの配合量を減らさざるを得ず、POMの効果は限定的であった。

[0005] そこで特開2001-106581号公報では、POMとの相溶性を向上させる目的で、メタクリル酸等で変性したポリオレフィン有機バインダー

に用いることが開示されている。

[0006] また特表2009-542880号公報にはPOM、ポリエチレン、ポリ-1,3-ジオキセパンからなる有機バインダーが提案されている。従前、POMとポリエチレンは相溶性が低い、ポリ-1,3-ジオキセパンを配合することで分散性の良好な有機バインダーを得ている。

[0007] 一方、POMの特性を維持しつつ他の有機化合物との相溶性を向上させるためには、POMの分子鎖内にポリオレフィンなどの他の分子構造を導入した変性ポリアセタール樹脂を使用することが有効である。そのようなPOMとして特開2001-514017号公報にはポリオキシメチレン鎖と水素添加ポリブタジエンからなるブロックコポリマーが提案されている。また特開平7-293290号公報には有機化合物から構成されるバインダーとしてポリオレフィン系重合体変性ポリアセタール樹脂を使用することが提案されている。当該ポリオレフィン系重合体変性ポリアセタール樹脂をバインダーに用いることで、ポリオレフィン樹脂との混合が容易な焼結成形体製造用組成物が提案されている。

更に特開2003-172273号公報にも有機化合物から構成されるバインダーとして変性ポリアセタールを使用することが提案されている。

[0008] また、粉末射出成形法に用いられるPOMを含むバインダーは、焼結可能な無機粉末との混練や射出成形の工程で熱がかかることで分解してしまう欠点がある。

[0009] ここでPOMの利点を維持しつつ混練や射出成形の工程での分解を抑制するためには、POMの分子鎖内にポリオレフィンなどの他の分子構造を導入した変性ポリアセタール樹脂を使用することが有効である。

そのようなPOMとして国際公開第2001/009213号にはポリオキシメチレン鎖と水素添加ポリブタジエンからなるブロックコポリマーが提案されている。

また特開平09-111306号公報には有機化合物から構成されるバインダーとしてポリオレフィン系重合体変性ポリアセタール樹脂を使用するこ

とが提案されている。当該ポリオレフィン系重合体変性ポリアセタール樹脂をバインダーに用いることで、粉末射出成形法において、脱脂工程での熱分解性能が高く、加熱時に変形が生じにくいことが記載されている。

更に特開 2004-076153 号公報にも有機化合物から構成されるバインダーとして変性ポリアセタールを使用することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開 2001-106581 号公報
特許文献2：特表 2009-542880 号公報
特許文献3：国際公開第 2001/009213 号
特許文献4：特開平 09-111306 号公報
特許文献5：特開 2004-076153 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、無機粉末射出成形用途に適した変性ポリアセタールを含む組成物を提供することを目的とする。
- [0012] 発明（1）に関し、特開 2001-106581 号公報に記載の方法では、POM やその他の樹脂成分との溶融混練に長時間を有し、POM との分散性の改善効果は限定的であった。

また特表 2009-542880 号公報に記載の方法では、ポリ-1,3-ジオキセパンを配合することで確かに分散性は改善するが、脱脂時の保形性の観点からポリオレフィンを配合する必要がある、POM、ポリオレフィンのそれぞれを溶融させるのに時間を有し、また、分散性の改善効果も限定的であった。

更に国際公開第 2001/009213 号に記載の方法では、ポリアセタールセグメントを（A）、水素添加ポリブタジエンセグメントを（B）とした時、（A）-（B）-（A）ブロックコポリマーとすることでポリオレフ

インや無機フィラーとの相溶性改善に優れるが、本願記載の焼結可能な無機粉末を配合することは想定されていなかった。

また特開平０９－１１１３０６号公報並びに特開２００４－０７６１５３公報に記載の方法では変性ポリアセタールの他にポリオレフィン等の樹脂を配合しており溶融混練が長時間になる、ロット間での分散性のばらつきが生じるという問題がある。

[0013] 従って、発明（Ⅰ）の目的は、混練時間を短縮でき、射出成形性にも優れた変性ポリアセタールを含む無機粉末射出成形用組成物を得ることである。

[0014] また、発明（ⅠⅠ）に関し、特開２００１－５１４０１７号公報に記載の方法では、高い真円度、優れた寸法安定性及び耐久性を有する大口径ギアを成形することを目的としており、焼結可能な無機粉末を配合することは想定されていなかった。

また特開平０９－１１１３０６号公報に記載の方法では、導入されるポリオレフィンの構造は明確であるが変性ポリアセタールの主構造であるＰＯＭの構造が不明確であり、分解抑制効果が不十分となる問題がある。

更に特開２００４－０７６１５３号公報に記載の方法では、変性ポリアセタールの記載はあるものの具体的な構造には言及されておらず、分解抑制効果が不十分となる問題がある。

[0015] 従って、発明（ⅠⅠ）の目的は、ポリアセタール樹脂の具備する剛性に基づくグリーン成形体の形状保持性を損なわず、無機粉末との混練や射出成形の工程で分解が抑制された、変性ポリアセタールを含む無機粉末射出成形用組成物を得ることである。

課題を解決するための手段

[0016] 発明（Ⅰ）（ⅠⅠ）の要旨は以下のとおりである。

[0017] 発明（Ⅰ）に関し、本発明者らは、上述した課題を解決するべく鋭意検討した結果、ポリアセタールセグメント（Ａ）及び数平均分子量が特定範囲の変性セグメント（Ｂ）を有する、１９０℃、２．１６ｋｇでのメルトフローレートが７０ｇ／１０分以上、１６０ｇ／１０分以下である変性ポリアセタ

ール（Ｃ）を含む有機バインダーと焼結可能な無機粉末とを含む無機粉末射出成形用組成物が上記課題を解決できることを見出し、発明（１）に到達した。

[0018] すなわち、発明（１）は以下の通りである。

[発明（１）]

[１]

焼結可能な無機粉末と、

ポリアセタールセグメント（Ａ）及び変性セグメント（Ｂ）を有する変性ポリアセタール（Ｃ）を含む有機バインダーと、
を含む無機粉末射出成形用組成物であって、

前記変性ポリアセタール（Ｃ）の１９０℃、２．１６ｋｇの条件で測定したメルトフローレート（ＭＦＲ）が７０ｇ／１０分以上、１６０ｇ／１０分以下であり、

前記変性セグメント（Ｂ）の数平均分子量が５００～１０，０００であることを特徴とする無機粉末射出成形用組成物。

[２]

前記変性セグメント（Ｂ）がポリオレフィンである、[１]に記載の無機粉末射出成形用組成物。

[３]

前記変性セグメント（Ｂ）が水素添加ポリブタジエンである、[１]又は[２]に記載の無機粉末射出成形用組成物。

[４]

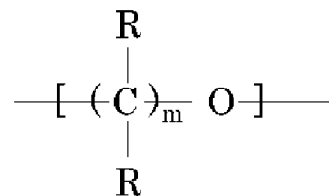
前記変性ポリアセタール（Ｃ）の数平均分子量が１０，０００～５０，０００である、[１]～[３]のいずれかに記載の無機粉末射出成形用組成物。

[５]

前記ポリアセタールセグメント（Ａ）がオキシメチレン単位９５．０～９９．９ｍｏｌ％及び式（１）で表されるオキシアルキレン単位０．１～５．

0 m o l % となる、[1] ~ [4] のいずれかに記載の無機粉末射出成形用組成物。

[化1]



(1)

(式中、Rは、それぞれ独立して、水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基から選択され、mは2~6から選ばれる整数である。)

[6]

前記変性ポリアセタール(C)が(A)-(B)-(A)で表されるブロックコポリマーである、[1] ~ [5] のいずれかに記載の無機粉末射出成形用組成物。

[7]

さらに滑剤を含む、[1] ~ [6] のいずれかに記載の無機粉末射出成形用組成物。

[8]

[1] ~ [7] のいずれかに記載の無機粉末射出成形用組成物を含む、射出成形体。

[9]

[8] に記載の射出成形体を脱脂、焼結した焼結体。

[0019] 発明(11)に関し、本発明者らは、上述した課題を解決するべく鋭意検討した結果、変性ポリアセタールの数平均分子量、変性部の数平均分子量、及びポリアセタールセグメントを構成するオキシメチレン単位とオキシアルキレン単位のマール割合を調整した変性ポリアセタールを含有する有機バインダーを含む無機粉末射出成形用組成物が上記課題を解決できることを見出し

、発明（１１）に到達した。

[0020] すなわち、発明（１１）は以下の通りである。

[発明（１１）]

[１]

焼結可能な無機粉末と、

ポリアセタールセグメント（Ａ）及び変性セグメント（Ｂ）を有する変性ポリアセタール（Ｃ）を含む有機バインダーと、

を含む無機粉末射出成形用組成物であって、

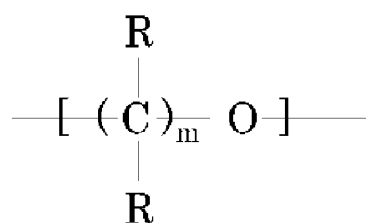
前記変性ポリアセタール（Ｃ）の数平均分子量が１００００～５００００であり、

前記変性セグメント（Ｂ）の数平均分子量が５００～１００００であり、

前記ポリアセタールセグメント（Ａ）がオキシメチレン単位９５．０～９９．９ｍｏｌ％及び式（１）で表されるオキシアルキレン単位０．１～５．０ｍｏｌ％からなる、

ことを特徴とする無機粉末射出成形用組成物。

[化２]



（１）

（式中、Ｒは、それぞれ独立して、水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基からなる群から選択され、ｍは２～６から選ばれる整数である。）

[２]

前記変性ポリアセタール（Ｃ）の数平均分子量（ M_{n1} ）に対する前記変性セグメント（Ｂ）の数平均分子量（ M_{n2} ）の割合（ $M_{n2}/M_{n1} \times 100$ （％））が０．５％以上１０％以下である、[１]に記載の無機粉末射

出成形用組成物。

[3]

前記変性セグメント (B) がポリオレフィンである、[1] 又は [2] に記載の無機粉末射出成形用組成物。

[4]

前記変性セグメント (B) が水素添加ポリブタジエンである、[1] ～ [3] のいずれかに記載の無機粉末射出成形用組成物。

[5]

前記変性ポリアセタール (C) が (A) - (B) - (A) で表されるブロックコポリマーである、[1] ～ [4] のいずれかに記載の無機粉末射出成形用組成物。

[6]

前記変性ポリアセタール (C) の重量平均分子量に対する、前記無機粉末射出成形用組成物をクロロホルム中で 80℃ 8 時間の条件で処理した後に抽出した変性ポリアセタールの重量平均分子量の、ポリアセタール分子量減少率が 40% 以下である、[1] ～ [5] のいずれかに記載の無機粉末射出成形用組成物。

[7]

230℃、2.16 kg の条件で測定したメルトフローレート (MFR) が 60 g / 10 分以上のポリオレフィン樹脂を含む、[1] ～ [6] のいずれかに記載の無機粉末射出成形用組成物。

[8]

[1] ～ [7] のいずれかに記載の無機粉末射出成形用組成物を含む、射出成形体。

[9]

[8] に記載の射出成形体を脱脂、焼結した焼結体。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、無機粉末射出成形用途に適した変性ポリアセタールを含

む組成物を提供することができる。

[0022] 特に、発明（Ⅰ）よれば、短い溶融混練時間で均質な無機粉末射出成形用組成物を得ることが出来る。また、発明（Ⅰ）の無機粉末射出成形用組成物を用いることで、射出成形性に優れ、脱脂並びに焼結工程でひび割れや膨れを起こさないことから歩留まり良く焼結体を得ることができる。中でも、無機粉末射出成形用組成物中のポリアセタール樹脂以外の樹脂成分の配合量が少量（好ましくは配合しない）であっても、混練時間を短縮でき、射出成形性にも優れることが好ましい。

[0023] また、発明（ⅠⅠ）によれば、ポリアセタール樹脂の具備する剛性に基づくグリーン成形体の形状保持性を損なわず、無機粉末との混練や射出成形の工程で分解が抑制された、変性ポリアセタールを含む無機粉末射出成形用組成物を得ることができる。

また発明（ⅠⅠ）の無機粉末射出成形用組成物を用いることで、射出成形性に優れ、脱脂並びに焼結工程でひび割れや膨れを起こさないことから歩留まり良く焼結体を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の記載に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0025] 本実施形態の無機粉末射出成形用組成物は、焼結可能な無機粉末と、ポリアセタールセグメント（A）及び変性セグメント（B）を有する変性ポリアセタール（C）を含む有機バインダーと、を含む無機粉末射出成形用組成物であって、上記変性セグメント（B）の数平均分子量が500～10000である。本実施形態の無機粉末射出成形用組成物は、無機粉末射出用途に用いることができる。

本実施形態の上記無機粉末射出成形用組成物の好適形態として、下記の発明（Ⅰ）及び発明（ⅠⅠ）があげられる。

[0026] 以下、発明（Ⅰ）について説明する。

[発明 (1)]

[無機粉末射出成形用組成物]

本実施形態の無機粉末射出成形用組成物は、焼結可能な無機粉末と、ポリアセタールセグメント (A) 及び変性セグメント (B) からなる変性ポリアセタール (C) を含む有機バインダーと、を含む。

本実施形態の無機粉末射出成形用組成物は、焼結可能な上記無機粉末、上記有機バインダーに加え、更にその他の添加物を含んでもよい。また、上記無機粉末と上記有機バインダーとのみからなる組成物であってもよい。

本実施形態の無機粉末射出成形用組成物は、樹脂成分が、上記変性ポリアセタール (C)、後述の未反応のポリアセタール、後述の窒素含有化合物としてのポリアミド樹脂、滑剤としての樹脂のみであることが好ましく、通常、脱脂時に成形体の形状保持の為に配合されるポリオレフィン樹脂等を含まないことが好ましい。本実施形態の無機粉末射出成形用組成物 100 質量部中の、脱脂時に成形体の形状保持の為に配合されるポリアセタール樹脂以外の骨材樹脂 (上記変性ポリアセタール (C)、後述の未反応のポリアセタール以外の樹脂) の質量割合は、1 質量部以下であってよく、0.5 質量部以下であってよく、0.01 質量部以下であってもよい。

[0027] <焼結可能な無機粉末>

上記無機粉末は、公知の適当な焼結可能な無機粉末の全ての中から選択することができる。好ましくは、金属粉末、合金粉末、金属カルボニル粉末、セラミックス粉末及びこれらの混合物から選択される。中でも、機能性を付与するために、金属粉末やセラミックス粉末が特に好ましい。

上記焼結可能な上記無機粉末は、1 種を単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせ用いてもよい。

焼結可能な無機粉末とは、500℃から2000℃の間に融点を持ち、平均粒子径が100 μm以下の無機粉末としてよい。なお、上記融点は、示差走査熱量測定装置を用い、アルゴン気流下、5℃/minの条件で昇温し、吸熱ピークトップから判定することができる。また、平均粒子径は、レーザ

一回折散乱法を採用した粒度分布測定装置を用いて測定した重量累積50%の平均径を意味する。これらの用語の意味は、特にことわりがないかぎり、以下においても同様である。

[0028] 上記金属粉末として、具体的な例は、アルミニウム、マグネシウム、バリウム、カルシウム、コバルト、亜鉛、銅、ニッケル、鉄、ケイ素、チタン、タングステン、及びこれらをベースとする金属化合物及び金属合金の粉末が挙げられる。ここで、既に完成された合金のみならず、個々の合金成分の混合物を使用することもできる。

[0029] 上記セラミックス粉末としては、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、ジルコニア等の酸化物；ハイドロキシアパタイト等の水酸化物；炭化ケイ素等の炭化物；窒化ケイ素や窒化ホウ素等の窒化物；蛍石等のハロゲン化物；ステアライト等のケイ酸塩；チタン酸バリウムやチタン酸ジルコン酸鉛等のチタン酸塩；炭酸塩；リン酸塩；フェライト；等が挙げられる。

[0030] 上述した無機粉末は、1種単独で用いてもよく、種々の金属粉末、金属合金、及びセラミックス粉末等、幾つかの無機物質を組み合わせ用いることも可能である。変性ポリアセタール（C）を含む有機バインダーと共に用いると混練性や射出成形性に特に優れる観点から、好ましい金属粉末や合金粉末としては、チタン合金やSUS316L等のステンレス鋼が挙げられ、セラミック粉末としては、酸化アルミニウム、ジルコニアが挙げられる。

[0031] 上記無機粉末の平均粒子径としては、30 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは20 μm 以下である。

[0032] 上記焼結可能な無機粉末の質量割合としては、上記無機粉末射出成形用組成物100質量%に対して、70～95質量%であることが好ましく、より好ましくは75～95質量%であり、特に好ましくは80～95質量%である。焼結可能な無機粉末が上述した範囲内であることで、混練性に優れ、射出成形に適した溶融粘度を有した焼結成形体用組成物を得ることができ、かつ、強度の高いグリーン成形体を得ることができる。

[0033] <有機バインダー>

上記有機バインダーは、ポリアセタールセグメント（A）及び変性セグメント（B）からなる変性ポリアセタール（C）を含み、更に滑剤を含むことが好ましい。変性ポリアセタール樹脂は分子中にポリアセタールセグメントとポリオレフィン等からなる変性セグメントを有すことから、脱脂時に成形体の形状保持の為に配合される、変性ポリアセタール（C）以外の骨材樹脂の配合が少量であっても（好ましくは他の骨材樹脂を配合せずとも）焼結可能な無機粉末と良好な密着性を有し、かつ脱脂工程でも良好な保形性を示す。

上記有機バインダーは、変性ポリアセタール（C）を含む後述の変性ポリアセタール混合物を含むことが好ましい。有機バインダーとしては、更に、任意で滑剤、ポリアセタール以外の骨材樹脂、添加剤を含んでもよく、変性ポリアセタール混合物、滑剤のみからなる混合物であってよい。有機バインダー中に含まれるオキシメチレン単位を含む樹脂成分は、後述の変性ポリアセタール（C）のみであることが好ましい。

[0034] （変性ポリアセタール混合物）

上記変性ポリアセタール混合物は、変性ポリアセタール（C）を含み、更に窒素含有化合物、脂肪酸金属塩を含んでいてよい。中でも、変性ポリアセタール（C）を含み、任意含有成分が窒素含有化合物、脂肪酸金属塩のみであることが好ましい。

[0035] ー変性ポリアセタール（C）ー

上記有機バインダーとしては、焼結可能な無機粉末との混練や、射出成形工程での熱安定性の観点から、変性ポリアセタール（C）を含む。

一般に、変性ポリアセタールとは、ポリアセタールセグメントと変性セグメントを有するブロック共重合体である。ポリアセタールセグメントはオキシメチレン単位のみからなるホモポリマー残基である場合と、オキシメチレン単位とオキシアルキレン単位とがランダムに共重合したコポリマー残基の場合がある。変性セグメントとは、ポリアセタールセグメントに該当しない成分であり、例えば、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリ

アミド、ポリスチレン、ポリアクリル酸アルキルなどがあげられる。

本実施形態における変性ポリアセタール（C）は、ポリアセタールセグメント（A）及び変性セグメント（B）を有し、ポリアセタールセグメント（A）と変性セグメント（B）とのみからなってもよい。また、ポリアセタールセグメント（A）は、後述するとおり、オキシメチレン単位とオキシアルキレン単位とがランダムに共重合したポリアセタールコポリマー残基であり、変性セグメント（B）は好ましくはポリオレフィン、ポリウレタンである。

上記変性ポリアセタール（C）は、1種を単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0036] 上記変性ポリアセタール（C）の数平均分子量は、射出成形工程でグリーン成形体を歩留まり良く得る観点から、10,000～500,000であることが好ましく、より好ましくは10,000～50,000、更に好ましくは10,000～20,000である。また、小型で薄物の部品を成形する観点からは、20,000～200,000であることが好ましく、20,000～100,000がより好ましい。

上記変性ポリアセタール（C）の数平均分子量は、GPCにより測定することができる。GPCの具体的な条件としては、例えば、GPC装置として東ソー（株）製HLC-8120を用い、またカラムとして昭和電工（株）製HFIP806（30cmカラム2本）、キャリアとしてヘキサフルオロイソプロパノール（以後HFIPと呼ぶ）、標準試料としてポリマーラボラトリー社製ポリメチルメタクリレート（PMMA）を用いて、温度40℃、流量0.5ml／分の条件下で測定することができる。

[0037] 上記変性ポリアセタール（C）を構成する変性セグメント（B）の数平均分子量は、射出成形工程で歩留まり良くグリーン成形体を得る観点から、500～10,000（ポリスチレン換算）であることが好ましい。また焼結可能な無機粉末との混練時の変性ポリアセタール（C）の分解抑制の観点から、2,000～5,000（ポリスチレン換算）であることがより好まし

い。

また、変性セグメント（B）の分子量分布（ M_w/M_n ）は2未満であることが好ましい。

変性セグメント（B）の数平均分子量の測定方法は、GPCを用いて測定することができる。例えば、GPC装置としてウオータース社製の150Cを用い、また、1, 2, 4-トリクロロベンゼンをキャリアとして用い、140℃の温度で、標準試料としてポリスチレンを用い、数平均分子量を測定することができる。なお、仮に第三者の製造した任意の変性ポリアセタール樹脂について、変性セグメント（B）の数平均分子量を測定する場合は、予めポリアセタールブロックを分解してから測定するのが望ましい。

[0038] 上記変性ポリアセタール（C）の数平均分子量（ M_n1 ）に対する上記変性セグメント（B）の数平均分子量（ M_n2 ）の割合（ $M_n2/M_n1 \times 100$ （%））は、脱脂、焼結工程での成形体の割れ・膨れを防止する観点から、0.5%以上10%以下が好ましく、射出成形工程での歩留まりを良くする観点から、0.5%以上5.0%以下がより好ましい。

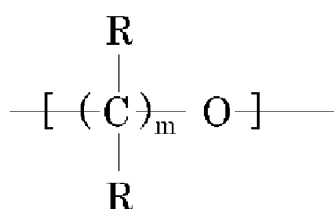
[0039] 上記変性ポリアセタール（C）の変性セグメント（B）は、ポリオレフィン、ポリウレタンを好適に使用できる。脱脂工程での有機バインダー由来の残渣を低減する観点から、ポリオレフィンが好ましい。具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリイソプレン、ポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン等が挙げられる。好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン、水素添加ポリブタジエンであり、脱脂工程における形状保持性、脱脂工程におけるひび割れ及び膨れの抑制の観点から、水素添加ポリブタジエンであることがより好ましい。

上記変性ポリアセタール（C）に含まれる変性セグメント（B）は、1種であってもよいし複数種であってもよい。中でも、製造容易性の観点から、1種であることが好ましい。

[0040] 上記変性ポリアセタール（C）のポリアセタールセグメント（A）は、開

環重合したトリオキサンに起因するオキシメチレン単位（すなわち、 (CH_2O) 単位）、及び開環重合した環状ホルマール（又は環状エーテル）に起因する下記式（１）で表されるオキシアルキレン単位（本明細書において、単に「オキシアルキレン単位」と称する場合がある）を含むポリアセタールコポリマー残基から構成されている。ポリアセタールセグメント（Ａ）は、上記オキシメチレン単位及び上記オキシアルキレン単位のみからなることが好ましい。また、ポリアセタールセグメント（Ａ）、すなわちポリアセタールコポリマー残基において、オキシメチレン単位とオキシアルキレン単位とはランダムに存在することが好ましい。

[化3]



（１）

（式中、Rは、それぞれ独立して、水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基から選択され、mは2～6から選ばれる整数である。）

上記ポリアセタールセグメント（Ａ）中に含まれる、上記式（１）で表されるオキシアルキレン単位は、１種であってもよいし、複数種であってもよい。中でも、製造容易性の観点から、１種であることが好ましい。

[0041] 上記ポリアセタールセグメント（Ａ）は、焼結可能な無機粉末との混練工程での変性ポリアセタール（Ｃ）の熱分解抑制の観点から、95.0～99.9モル％のオキシメチレン単位及び0.1～5.0モル％のオキシアルキレン単位、好ましくは98.0～99.7モル％のオキシメチレン単位及び0.3～2.0モル％のオキシアルキレン単位からなることが好ましい。

ポリアセタールセグメント（Ａ）を構成するモノマー単位のモル％は、以下の方法で測定することができる。変性ポリアセタールと1Nの塩酸とを耐

圧ビンに仕込み130℃で2時間加熱し、変性ポリアセタールを加水分解し、環状ホルマル（又は環状エーテル）に起因するアルキレングリコール成分を得る。加水分解後に、ヒドロキシル化された変性セグメントも存在することになるが、このヒドロキシル化された変性セグメントは水溶液から相分離して存在する。一方、加水分解後の水溶液中に存在するアルキレングリコール成分をガスクロマトグラフィーで定量する。

[0042] 環状ホルマル（又は環状エーテル）に起因する、上記式（1）で表されるオキシャルキレン単位的具体例としては、エチレンオキシド残基、プロピレンオキシド残基、1,3-ジオキソラン残基、1,3,5-トリオキセパン残基、ジエチレングリコールホルマル残基、1,4-ブタンジオールホルマル残基、1,3-ジオキサン残基などが挙げられる。中でも変性ポリアセタール（C）の生成率の点から、オキシャルキレン単位は、1,3-ジオキソラン残基、1,3,5-トリオキセパン残基、1,4-ブタンジオールホルマル残基であることが好ましく、更に好ましくは1,3-ジオキソラン残基である。

特に、2-メチル-1,3-ジオキソランが500質量ppm以下であり、且つパーオキサイドが過酸化水素換算で15質量ppm以下である1,3-ジオキソランを重合させた1,3-ジオキソラン残基を、オキシャルキレン単位とすることが好ましく、更に10～500質量ppmの1種又は複数種のヒンダードフェノールを重合中に添加することが好ましい。

なお、2-メチル-1,3-ジオキソランの含有量は、ジーエルサイエンス（株）製ガスクロパック55を装着したガスクロマトグラフィーで水素炎イオン検出器により測定することができる。具体的には、1,3-ジオキソラン中のパーオキサイドの含有量は、フラスコ内にイソプロピルアルコール40ml、ヨウ化ナトリウム飽和溶液（NaI）をイソプロピルアルコールで溶解）10ml、酢酸2ml及び1,3-ジオキソラン25gを加え、100℃で約5分間環流し、その後直ちに0.01Nチオ硫酸ナトリウムで、フラスコ内の混合物の色が黄色から無色になるまで滴定して、滴定量を求め（滴

定量を A ml とする)、空滴定として、1, 3-ジオキソランを用いず上記と同じ操作を行った場合の滴定量 (B ml とする) とから、次の計算式で求められる。

$$\text{パーオキサイド量 (過酸化水素に換算した値、ppm)} = (A - B) \times 17 \times 0.01 / (25 \times 1000) \times 106$$

[0043] 上記変性ポリアセタール (C) は、焼結可能な無機粉末との混練工程での変性ポリアセタール (C) の分解抑制の観点から、ポリアセタールセグメント (A) - 変性セグメント (B) - ポリアセタールセグメント (A) (本明細書において、(A) - (B) - (A)、ABA 等と称する場合がある) 又は変性セグメント (B) - ポリアセタールセグメント (A) - 変性セグメント (B) (本明細書において、(B) - (A) - (B)、BAB 等と称する場合がある) で表されるブロックコポリマーであることが好ましい。更に、グリーン成形体の強度発現の観点から、(A) - (B) - (A) であることがより好ましい。

なお、任意のポリアセタール樹脂について、それがブロックコポリマーであるか否かは、公知の方法を用いて同定できるが、例えば、構造が既知のポリアセタール樹脂を対象試料として、樹脂分解時のホルムアルデヒド発生量を定量比較する方法が考えられる。

[0044] 上記変性ポリアセタール (C) の ASTM-D-1238-57T に準拠して、190℃、2.16 kg の条件で測定されるメルトフローレートは、70 g / 10 分以上であり、70 g / 10 分以上 160 g / 10 分以下が好ましく、より好ましくは 90 g / 10 分以上 160 g / 10 分以下であり、さらに好ましくは 90 g / 10 分以上 150 g / 10 分以下である。メルトフローレートが 70 g / 10 分以上であることにより、無機粉末射出成形用組成物の流動性が向上し、小型、薄物の形状でも射出成形性に優れる。160 g / 10 分以下であることにより、グリーン成形体の強度が向上する。

[0045] 上記変性ポリアセタール混合物 100 質量%中の、上記変性ポリアセタール (C) の質量割合は、95 質量%以上であることが好ましく、より好まし

くは97質量%以上100質量%未満、更に好ましくは97～99.9質量%である。

[0046] 上記有機バインダー100質量%中の上記変性ポリアセタール(C)の質量割合は、混練、射出成形工程での上記ポリアセタールの分解物低減の観点から、1～40質量%であることが好ましく、より好ましくは1～20質量%であり、特に好ましくは1～10質量%である。

[0047] また、上記無機粉末射出成形用組成物100質量%中の上記変性ポリアセタール(C)の質量割合は、無機粉末を含むグリーン成形体の形状保持性に優れる観点から、1～20質量%であることが好ましく、より好ましくは2～15質量%、更に好ましくは4～10質量%である。

[0048] 上記無機粉末射出成形用組成物中の、上記変性ポリアセタール(C)の質量に対する上記無機粉末の質量の割合(無機粉末の質量/変性ポリアセタール(C)の質量)は、グリーン成形体の形状保持性、脱脂・焼結工程での成形体の割れ膨れ防止の観点から、5～200であることが好ましく、より好ましくは10～100、更に好ましくは15～50である。

[0049] 上記変性ポリアセタール(C)の製造方法は特に限定されず、公知の方法により得ることが出来る。

上記変性ポリアセタール(C)の製造方法によっては、反応生成物である変性ポリアセタールと共に、未反応ポリアセタール樹脂及び/又は未反応ポリオレフィン系重合体が共存し、実質的に相溶又は均一分散した混合物の形態をとる場合がある。変性ポリアセタール(C)の製造方法によって発生した未反応のポリアセタール樹脂及び未反応のポリオレフィン系重合体は、無機粉末射出成形用組成物中の一成分である、上述の熱可塑性樹脂としてよい。

[0050] ー窒素含有化合物、脂肪酸金属塩ー

上記変性ポリアセタール混合物は、更に窒素含有化合物及び/又は脂肪酸金属塩を含むことが好ましく、窒素含有化合物及び脂肪酸金属塩を含むことがより好ましい。

上記窒素含有化合物及び上記脂肪酸金属塩を含むことにより、変性ポリアセタール混合物を製造する際の押出し性、熱安定性、異物の抑制を優れたものにすることができる。また、金属粉末と混練された無機粉末射出成形用組成物の流動性と、グリーン成形体の強度を同時に改善される傾向がある。上記窒素含有化合物と上記脂肪酸金属塩とを含むことにより、無機粉末射出成形用組成物は熱安定性が向上する。

[0051] 上記窒素含有化合物としては、特に限定されないが例えば、ポリアミド樹脂、アミド化合物、尿素誘導体、トリアジン誘導体、等が挙げられ、中でも、無機粉末射出成形用組成物の熱安定性に一層優れ、グリーン成形体の強度にも一層優れる観点から、ポリアミド樹脂が好ましい。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0052] 上記ポリアミド樹脂としては、特に限定されないが例えば、ジアミンとジカルボン酸との縮合、アミノ酸の縮合、ラクタムの開環重合等によって得られるナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン6・10、ナイロン6／6・10、ナイロン6／6・6、ナイロン6・6／6・10、ナイロン6／6・6／6・10、ポリ-β-アラニン等が挙げられる。

[0053] 上記アミド化合物としては、特に限定されないが例えば、脂肪族モノカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、芳香族モノカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸と脂肪族モノアミン、脂肪族ジアミン、芳香族モノアミン、芳香族ジアミンとから生成されるステアリルステアリン酸アミド、ステアリルオレイン酸アミド、ステアリルエルカ酸アミド、エチレンジアミン-ジステアリン酸アミド、エチレンジアミン-ジベヘニン酸アミド、ヘキサメチレンジアミン-ジステアリン酸アミド、エチレンジアミン-ジエルカ酸アミド、キシリレンジアミン-ジエルカ酸アミド、ジ（キシリレンジアミン-ステアリン酸アミド）、セバシン酸アミド等が挙げられる。

[0054] 上記尿素誘導体としては、特に限定されないが例えば、N-フェニル尿素、N, N'-ジフェニル尿素、N-フェニルチオ尿素、N, N'-ジフェニ

ルチオ尿素等が挙げられる。

- [0055] 上記トリアジン誘導体としては、特に限定されないが例えば、メラミン、ベンゾグアナミン、N-フェニルメラミン、メレム、N, N'-ジフェニルメラミン、N-メチロールメラミン、N, N'-トリメチロールメラミン、2, 4-ジアミノ-6-シクロヘキシルトリアジン、メラム等が挙げられる。
- [0056] 上記窒素含有化合物の質量割合は、変性ポリアセタール混合物100質量部に対して、好ましくは0.005~0.2質量部であり、特に好ましくは0.005~0.1質量部である。上記窒素含有化合物の質量割合が上述の範囲であると、焼結可能な無機粉末と有機バインダーとを混練する際、変性ポリアセタール混合物の熱安定性が向上する観点で好ましい。
- [0057] 上記脂肪酸金属塩としては、特に限定されないが例えば、炭素数10~35の飽和若しくは不飽和の脂肪酸又は水酸基で置換されている脂肪酸と、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物又は塩化物と、から得られた脂肪酸金属塩が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0058] 上記脂肪酸金属塩の脂肪酸としては、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミトン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグリスリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸、12-ヒドロキシドデカン酸、3-ヒドロキシデカン酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、10-ヒドロキシヘキサデカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、10-ヒドロキシ-8-オクタデカン酸等が挙げられる。また、金属化合物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属、亜鉛、若しくはアルミニウムの水酸化物又は塩化物である。

中でも好ましくは、脂肪酸がミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸であり、金属化合物がカルシウムの水酸化物、酸化物及び塩化物であり、より好ましくは、ミリスチン酸カルシウム、パルミチン酸カリシウム、ステアリン酸カルシウムである。

[0059] 上記変性ポリアセタール混合物において、上記窒素含有化合物と上記脂肪酸金属塩とを添加する場合、上記窒素含有化合物の質量に対する上記脂肪酸金属塩の質量の割合（脂肪酸金属塩の質量／窒素含有化合物の質量）が特定の範囲にあることが好ましく、具体的には当該割合が1～15であり、好ましくは1～10である。当該割合を1～15にすることにより、有機バインダー中の変性ポリアセタール混合物（例えば、上記変性ポリアセタール（C））の熱安定性を向上させることができる点で好ましい。

[0060] （ポリアセタール以外の骨材樹脂）

上記有機バインダーは、更にポリアセタール以外の骨材樹脂を含んでいてよい。ここで骨材樹脂とは成形体の強度の保持、および脱脂時の成形体の形状保持の為に配合される熱可塑性樹脂のことをいう。上記ポリアセタール以外の骨材樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、樹脂である上述の窒素含有化合物等が挙げられる。なお、後述の滑剤はポリアセタール以外の骨材樹脂に含まないものとする。

[0061] ーポリオレフィン樹脂ー

上記有機バインダーは、更にポリオレフィン樹脂を含んでもよい。

上記ポリオレフィン樹脂は、炭素原子2～8個、好ましくは炭素原子2～4個、を有するアルケンに由来する構造単位を有する単独重合体又は共重合体であることが好ましい。

[0062] 上記ポリオレフィン樹脂は、焼結可能な無機粉末との混練性、射出成形性の観点から、230℃、2.16kgの条件で測定したメルトフローインデックスが、40g／10分以上であることが好ましく、60g／10分以上であることが更に好ましい。

[0063] 上記ポリオレフィン樹脂としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロ

ピレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリイソプレン、ポリブタジエン等が挙げられる。好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びこれらの混合物であり、脱脂工程における形状保持性、脱脂工程におけるひび割れ及び膨れの抑制の観点から、ポリエチレン又はポリプロピレンであることがより好ましい。ポリエチレンとして市販品の中で好適に使用し得るものは、例えば、サンテックHDシリーズ、サンテックLDシリーズ、サンテックEVAシリーズ（以上旭化成製）、ネオゼックス、ウルトゼックス、エボリユー（以上プライムポリマー製）等が挙げられ、ポリプロピレンとして住友ノーブレン（住友化学製）、ノバテックPP（日本ポリプロ製）、サンアロマーPMシリーズ（サンアロマー社製）、プライムポリプロ（プライムポリマー製）等が挙げられる。

[0064] 上記ポリオレフィン樹脂は、酸脱脂後の成形体の形状保持性の観点から、酸で分解されにくいことが好ましい。上記ポリオレフィン樹脂は、酸脱脂後の成形体の形状保持性の観点から、JIS K 7114に記載の手法の下、30%の硝酸水溶液に23℃（室温）、70℃の条件で24時間浸漬した後の重量が浸漬前の10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましく、1%以下であることが特に好ましい。

[0065] 上記変性ポリアセタール（C）の熱分解開始点（℃）と、上記ポリオレフィン樹脂の熱分解開始点（℃）との差は、脱脂工程時のひび割れ、膨れを一層低減する観点から、30℃以上であることが好ましく、より好ましくは30～100℃である。上記熱分解開始点は、熱重量示差熱分析装置を用いて測定される温度である。

[0066] 有機バインダーへのポリオレフィン樹脂の添加は任意であり、ポリオレフィン樹脂の質量割合は、グリーン成形体の形状保持、並びに酸脱脂後の成形体の形状に影響しない範囲で選択してよい。上記有機バインダー中の上記ポリオレフィン樹脂の質量割合は、グリーン成形体の形状保持、並びに酸脱脂後の成形体の形状を良好に保持できる観点から、有機バインダー100質量

%に対して、2質量%以下であることが好ましく、より好ましく1質量%以下であり、特に好ましくは0.5質量%以下である。

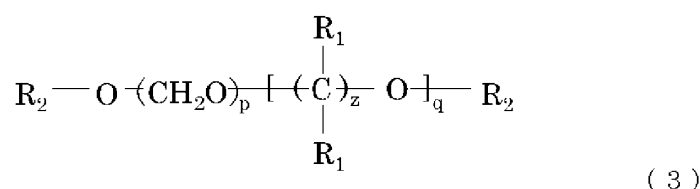
[0067] (ポリアセタール)

上記有機バインダーは、さらにポリアセタールを含んでいてもよい。

上記ポリアセタールとしては、上述の変性ポリアセタール(C)の製造で発生する未反応のポリアセタールが挙げられる。

上記ポリアセタールとしては、下記式(3)で表されるポリアセタールが挙げられる。上記ポリアセタールは、一種であってもよいし、複数種であってもよい。

[化4]



(式中、 R_1 及び R_2 は、水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基からなる群から独立に選択され、 $p = 95 \sim 100$ モル%、 $q = 0 \sim 5$ モル%、 $p + q = 100$ モル%であり、 z は2～6から選ばれる整数である)

[0068] (滑剤)

上記有機バインダーは、更に滑剤を含むことが好ましい。上記滑剤を含むことにより、無機粉末射出成形用組成物の流動性が更に向上し、微細な成形品に対しても良好に射出成形が可能となる。

[0069] 上記滑剤は、上述のポリアセタール樹脂、ポリオレフィン樹脂以外の化合物であり、例えばワックス類が挙げられる。上記ワックス類としては、例えばパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルバナワックス、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリテトラエチレングリコール、ポリイソブチレン、マイクロクリスタリンワックス、モンタン系ワックス、蜜ロウ、木ロウ、合成ワック

ス、ポリー 1, 3-ジオキソラン、ポリー 1, 3-ジオキセパン等が挙げられる。中でも、射出成形での無機粉末射出成形用組成物の流動性に一層優れる観点から、パラフィンワックス、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリー 1, 3-ジオキセパンが好ましい。

[0070] 上記滑剤の質量割合は、射出成形での無機粉末射出成形用組成物の流動性に一層優れる観点から、上記有機バインダー 100 質量%に対して、5～60 質量%であることが好ましく、より好ましくは 5～50 質量%であり、特に好ましくは 10～50 質量%である。

[0071] 本実施形態の無機粉末射出成形用組成物 100 質量%中の上記有機バインダーの質量割合は、5～30 質量%であることが好ましく、より好ましくは 5～20 質量%、更に好ましくは 5～10 質量%である。

[0072] <その他の添加物>

上記無機粉末射出成形用組成物に添加可能な、上述の成分以外のその他の添加剤としては、本発明の効果を損なわない限り限定されるものではないが、好ましい添加剤として酸化防止剤を挙げることができる。

上記酸化防止剤としては、例えば、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、*n*-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、*n*-テトラデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオール-ビス-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、1, 4-ブタンジオール-ビス-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン、トリエチレングリコール-ビス-(3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、テトラキス(メチレン 3-(3'-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、*N, N'*-ビス-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニル)

ヒドラジン、N，N′-テトラメチレン-ビス-3-(3′-メチル-5′-
-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、N，N′
-ビス-3-(3′，5′-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)
)プロピオニルヘキサメチレンジアミン、3-(N-サリチロイル)アミノ
-1，2，4-トリアゾール、N，N′-ビス-(2-(3-(3，5-ジ
ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)オキシア
ミド、N，N′-ヘキサメチレン-ビス-(3-3，5-t-ブチル-4-
ヒドロキシフェニル)プロパンアミド、等が挙げられる。これら酸化防止剤
は1種で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

酸化防止剤の含有量は、変性ポリアセタール(C)100質量%に対して
、0.01~1.0質量%、好ましくは0.05~0.5質量%である。含
有量が上記範囲内にあることで、熱安定性が向上する。

[0073] 本実施形態の無機粉末射出成形用組成物は、例えば、上記無機粉末、上記
有機バインダー、上記添加剤を混合して製造することができる。

[0074] 本実施形態の無機粉末射出成形用組成物は、焼結体の原料として用いるこ
とができる。上記焼結体は、上記無機粉末射出成形用組成物を射出成形して
、上記無機粉末射出成形用組成物を含む射出成形体とし、上記射出成形体を
脱脂、焼結した焼結体であってよい。上記焼結体としては、例えば、自動車
部品、航空機部品、医療機器部品、電気・電子機器部品、防衛機器部品等が
挙げられる。

[0075] 発明(11)は以下の通りである。

[発明(11)]

[無機粉末射出成形用組成物]

本実施形態の無機粉末射出成形用組成物は、焼結可能な無機粉末と、ポリ
アセタールセグメント(A)及び変性セグメント(B)からなる変性ポリア
セタール(C)を含む有機バインダーと、を含む。

本実施形態の無機粉末射出成形用組成物は、焼結可能な上記無機粉末、上
記有機バインダーに加え、更にその他の添加物を含んでもよい。また、上記

無機粉末と上記有機バインダーとのみからなる組成物であってもよい。

[0076] <焼結可能な無機粉末>

上記無機粉末は、公知の適当な焼結可能な無機粉末の全ての中から選択することができる。好ましくは、金属粉末、合金粉末、金属カルボニル粉末、セラミックス粉末及びこれらの混合物から選択される。中でも、機能性を付与するために、金属粉末やセラミックス粉末が特に好ましい。

上記焼結可能な無機粉末は、1種を単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせ用いてもよい。

焼結可能な無機粉末とは、500℃から2000℃の間に融点を持ち、平均粒子径が100μm以下の無機粉末としてよい。なお、上記融点は、示差走査熱量測定装置を用い、アルゴン気流下、5℃/minの条件で昇温し、吸熱ピークトップから判定することができる。また、平均粒子径は、レーザー回折散乱法を採用した粒度分布測定装置を用いて測定した重量累積50%の平均径を意味する。これらの用語の意味は、特にことわりがないかぎり、以下においても同様である。

[0077] 上記金属粉末として、具体的な例は、アルミニウム、マグネシウム、バリウム、カルシウム、コバルト、亜鉛、銅、ニッケル、鉄、ケイ素、チタン、タングステン、及びこれらをベースとする金属化合物及び金属合金の粉末が挙げられる。ここで、既に完成された合金のみならず、個々の合金成分の混合物を使用することもできる。

[0078] 上記セラミックス粉末としては、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、ジルコニア等の酸化物、ハイドロキシアパタイト等の水酸化物、炭化ケイ素等の炭化物、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の窒化物、蛍石等のハロゲン化物、ステアライト等のケイ酸塩、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛等のチタン酸塩、炭酸塩、リン酸塩、フェライト、等が挙げられる。

[0079] 上述した無機粉末は、1種単独で用いてもよく、種々の金属粉末、金属粉末、及びセラミックス粉末等、幾つかの無機物質を組み合わせ用いることも可能である。変性ポリアセタール（C）を含む有機バインダーと共に用い

るとグリーン成形体の形状保持性や混練・射出成形時の分解抑制に特に優れる観点から、好ましい金属粉末や合金粉末としては、チタン合金やSUS316L等のステンレス鋼が挙げられ、セラミック粉末としては、酸化アルミニウム、ジルコニアが挙げられる。

[0080] 上記無機粉末の平均粒子径としては、 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。

[0081] 上記焼結可能な無機粉末の質量割合としては、上記無機粉末射出成形用組成物100質量%に対して、70～95質量%であることが好ましく、より好ましくは75～95質量%であり、特に好ましくは80～95質量%である。焼結可能な無機粉末が上述した範囲内であることで、射出成形に適した熔融粘度を有した焼結成形体用組成物を得ることができ、かつ、強度の高いグリーン成形体を得ることができる。

[0082] <有機バインダー>

上記有機バインダーは、ポリアセタールセグメント（A）及び変性セグメント（B）からなる変性ポリアセタール（C）を含む。上記有機バインダーは、変性ポリアセタール（C）を含む後述の変性ポリアセタール混合物を含むことが好ましい。有機バインダーとしては、更に、任意で熱可塑性樹脂や添加剤を含んでもよく、変性ポリアセタール混合物、ポリオレフィン樹脂、流動性付与剤のみからなる混合物であってよい。有機バインダー中に含まれるオキシメチレン単位を含む樹脂成分は、後述の変性ポリアセタール（C）のみであることが好ましい。

[0083] （変性ポリアセタール混合物）

上記変性ポリアセタール混合物は、変性ポリアセタール（C）を含み、更に窒素含有化合物、脂肪酸金属塩を含んでいてよい。中でも、変性ポリアセタール（C）を含み、任意含有成分が窒素含有化合物、脂肪酸金属塩のみであることが好ましい。

[0084] ー変性ポリアセタール（C）ー

上記有機バインダーとしては、焼結可能な無機粉末との混練や、射出成形

工程での熱安定性の観点から、変性ポリアセタール（C）を含む。

一般に、変性ポリアセタールとは、ポリアセタールセグメントと変性セグメントを有するブロック共重合体である。ポリアセタールセグメントはオキシメチレン単位のみからなるホモポリマー残基である場合と、オキシメチレン単位とオキシアルキレン単位とがランダムに共重合したコポリマー残基の場合がある。変性セグメントとは、ポリアセタールセグメントに該当しない成分であり、例えば、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリアクリル酸アルキルなどがあげられる。

本実施形態における変性ポリアセタール（C）は、ポリアセタールセグメント（A）及び変性セグメント（B）を有し、ポリアセタールセグメント（A）と変性セグメント（B）とのみからなってもよい。また、ポリアセタールセグメント（A）は、後述するとおり、オキシメチレン単位とオキシアルキレン単位とがランダムに共重合したポリアセタールコポリマー残基であり、変性セグメント（B）は好ましくはポリオレフィン、ポリウレタンである。

上記変性ポリアセタール（C）は、1種を単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0085] 上記変性ポリアセタール（C）の数平均分子量は、射出成形工程でグリーン成形体を歩留まり良く得る観点から、10,000～500,000であることが好ましく、小型で薄物の部品を成形する観点から、20,000～200,000であることがより好ましく、20,000～100,000がより好ましい。

上記変性ポリアセタール（C）の数平均分子量は、GPCにより測定することができる。GPCの具体的な条件としては、例えば、GPC装置として東ソー（株）製HLC-8120を用い、またカラムとして昭和電工（株）製HFIP806（30cmカラム2本）、キャリアとしてヘキサフルオロイソプロパノール（以後HFIPと呼ぶ）、標準試料としてポリマーラボラトリー社製ポリメチルメタクリレート（PMMA）を用いて、温度40℃、

流量 0.5 ml / 分の条件下で測定することができる。

- [0086] 上記変性ポリアセタール (C) を構成する変性セグメント (B) の数平均分子量は、射出成形工程で歩留まり良くグリーン成形体を得る観点から、500～10,000 (ポリスチレン換算) であることが好ましい。また焼結可能な無機粉末との混練時の変性ポリアセタール (C) の分解抑制の観点から、2,000～5,000 (ポリスチレン換算) であることがより好ましい。

また、変性セグメント (B) の分子量分布 (M_w/M_n) は2未満であることが好ましい。

変性セグメント (B) の数平均分子量の測定方法は、GPCを用いて測定することができる。例えば、GPC装置としてウオーターズ社製の150Cを用い、また、1,2,4-トリクロロベンゼンをキャリアとして用い、140℃の温度で、標準試料としてポリスチレンを用い、数平均分子量を測定することができる。なお、仮に第三者の製造した任意の変性ポリアセタール樹脂について、変性セグメント (B) の数平均分子量を測定する場合は、予めポリアセタールブロックを分解してから測定するのが望ましい。

- [0087] 上記変性ポリアセタール (C) の数平均分子量 (M_{n1}) に対する上記変性セグメント (B) の数平均分子量 (M_{n2}) の割合 ($M_{n2}/M_{n1} \times 100$ (%)) は、脱脂、焼結工程での成形体の割れ・膨れを防止する観点から、0.5%以上10%以下が好ましく、射出成形工程での歩留まりを良くする観点から、0.5%以上5.0%以下がより好ましい。

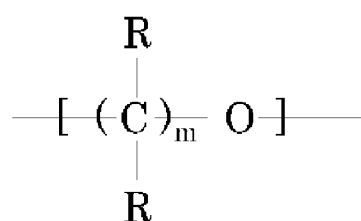
- [0088] 上記変性ポリアセタール (C) の変性セグメント (B) は、ポリオレフィン、ポリウレタンを好適に使用できる。脱脂工程での有機バインダー由来の残渣を低減する観点から、ポリオレフィンが好ましい。具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリイソプレン、ポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン等が挙げられる。好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン、水素添加ポリブタジエンであり、脱脂工程にお

ける形状保持性、脱脂工程におけるひび割れ及び膨れの抑制の観点から、水素添加ポリブタジエンであることがより好ましい。

上記変性ポリアセタール（C）に含まれる変性セグメント（B）は、1種であってもよいし複数種であってもよい。中でも、製造容易性の観点から、1種であることが好ましい。

[0089] 上記変性ポリアセタール（C）のポリアセタールセグメント（A）は、開環重合したトリオキサランに起因するオキシメチレン単位（すなわち、 (CH_2O) 単位）、及び開環重合した環状ホルマール（又は環状エーテル）に起因する下記式（1）で表されるオキシアルキレン単位（本明細書において、単に「オキシアルキレン単位」と称する場合がある）を含むポリアセタールコポリマー残基から構成されている。ポリアセタールセグメント（A）は、上記オキシメチレン単位及び上記オキシアルキレン単位のみからなることが好ましい。また、ポリアセタールセグメント（A）、すなわちポリアセタールコポリマー残基において、オキシメチレン単位とオキシアルキレン単位とはランダムに存在することが好ましい。

[化5]



(1)

（式中、Rは、それぞれ独立して、水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基から選択され、mは2～6から選ばれる整数である。）

上記ポリアセタールセグメント（A）中に含まれる、上記式（1）で表されるオキシアルキレン単位は、1種であってもよいし、複数種であってもよい。中でも、製造容易性の観点から、1種であることが好ましい。

[0090] 上記ポリアセタールセグメント（A）は、焼結可能な無機粉末との混練工

程での変性ポリアセタール（C）の熱分解抑制の観点から、95.0～99.9モル%のオキシメチレン単位及び0.1～5.0モル%のオキシアルキレン単位、好ましくは98.0～99.7モル%のオキシメチレン単位及び0.3～2.0モル%のオキシアルキレン単位からなる。

ポリアセタールセグメント（A）を構成するモノマー単位のモル%は、以下の方法で測定することができる。変性ポリアセタールと1Nの塩酸とを耐圧ビンに仕込み130℃で2時間加熱し、変性ポリアセタールを加水分解し、環状ホルマル（又は環状エーテル）に起因するアルキレングリコール成分を得る。加水分解後に、ヒドロキシアルキル化された変性セグメントも存在することになるが、このヒドロキシアルキル化された変性セグメントは水溶液から相分離して存在する。一方、加水分解後の水溶液中に存在するアルキレングリコール成分をガスクロマトグラフィーで定量する。

[0091] 環状ホルマル（又は環状エーテル）に起因する、上記式（1）で表されるオキシアルキレン単位の具体例としては、エチレンオキシド残基、プロピレンオキシド残基、1,3-ジオキソラン残基、1,3,5-トリオキセパン残基、ジエチレングリコールホルマル残基、1,4-ブタンジオールホルマル残基、1,3-ジオキサン残基などが挙げられる。中でも変性ポリアセタール（C）の生成率の点から、オキシアルキレン単位は、1,3-ジオキソラン残基、1,3,5-トリオキセパン残基、1,4-ブタンジオールホルマル残基であることが好ましく、更に好ましくは1,3-ジオキソラン残基である。

特に、2-メチル-1,3-ジオキソランが500質量ppm以下であり、且つパーオキサイドが過酸化水素換算で15質量ppm以下である1,3-ジオキソランを重合させた1,3-ジオキソラン残基を、オキシアルキレン単位とすることが好ましく、更に10～500質量ppmの1種又は複数種のヒンダードフェノールを重合中に添加することが好ましい。

なお、2-メチル-1,3-ジオキソランの含有量は、ジーエルサイエンス（株）製ガスクロパック55を装着したガスクロマトグラフィーで水素炎イ

オン検出器により測定することができる。具体的には、1, 3-ジオキソラン中のパーオキシサイドの含有量は、フラスコ内にイソプロピルアルコール40 ml、ヨウ化ナトリウム飽和溶液(NaIをイソプロピルアルコールで溶解)10 ml、酢酸2 ml及び1, 3-ジオキソラン25 gを加え、100℃で約5分間環流し、その後直ちに0.01 Nチオ硫酸ナトリウムで、フラスコ内の混合物の色が黄色から無色になるまで滴定して、滴定量を求め(滴定量をA mlとする。)、空滴定として、1, 3-ジオキソランを用いず上記と同じ操作を行った場合の滴定量(B mlとする。))とから、次の計算式で求められる。

$$\text{パーオキシサイド量 (過酸化水素に換算した値、ppm)} = (A - B) \times 17 \times 0.01 / (25 \times 1000) \times 106$$

[0092] 上記変性ポリアセタール(C)は、焼結可能な無機粉末との混練工程での変性ポリアセタール(C)の分解抑制の観点から、ポリアセタールセグメント(A)－変性セグメント(B)－ポリアセタールセグメント(A) (本明細書において、(A)－(B)－(A)、ABA等と称する場合がある)又は変性セグメント(B)－ポリアセタールセグメント(A)－変性セグメント(B) (本明細書において、(B)－(A)－(B)、BAB等と称する場合がある)で表されるブロックコポリマーであることが好ましい。更に、グリーン成形体の強度発現の観点から、(A)－(B)－(A)であることがより好ましい。

なお、任意のポリアセタール樹脂について、それがブロックコポリマーであるか否かは、公知の方法を用いて同定できるが、例えば、構造が既知のポリアセタール樹脂を対象試料として、樹脂分解時のホルムアルデヒド発生量を定量比較する方法が考えられる。

[0093] 上記変性ポリアセタール(C)は焼結可能な無機粉末との混練や射出成形のような熱がかかる工程を通して分解しにくいため、所望の無機粉末射出成形用組成物及び射出成形体を得ることができる。無機粉末射出成形用組成物中の変性ポリアセタール(C)の重量平均分子量をMw1、無機粉末射出

成形用組成物をクロロホルム中で80℃8時間の条件で抽出した変性ポリアセタールの重量平均分子量を M_w2 としたとき、下記式で表されるポリアセタール分子量減少率が、良好な射出成形性を維持する観点から40%以下であることが好ましく、成形体の強度保持の観点から、20%以下が更に好ましく、作業場の臭気低減の観点から、10%以下がより好ましい。

$$\text{ポリアセタール分子量減少率 (\%)} = (1 - M_w2 / M_w1) \times 100$$

なお、抽出の条件は、後述の実施例の「1. ポリアセタールの熱安定性評価」に記載の条件としてよい。

[0094] 上記変性ポリアセタール混合物100質量%中の、上記変性ポリアセタール(C)の質量割合は、95質量%以上であることが好ましく、より好ましくは97質量%以上100質量%未満、更に好ましくは97～99.9質量%である。

[0095] 上記有機バインダー100質量%中の上記変性ポリアセタール(C)の質量割合は、混練、射出成形工程での上記ポリアセタールの分解物低減の観点から、1～40質量%であることが好ましく、より好ましくは1～20質量%であり、特に好ましくは1～10質量%である。

[0096] また、上記無機粉末射出成形用組成物100質量%中の上記変性ポリアセタール(C)の質量割合は、無機粉末を含むグリーン成形体の形状保持性に優れる観点から、1～20質量%であることが好ましく、より好ましくは2～15質量%、更に好ましくは4～10質量%である。

[0097] 上記無機粉末射出成形用組成物中の、上記変性ポリアセタール(C)の質量に対する上記無機粉末の質量の割合(無機粉末の質量/変性ポリアセタール(C)の質量)は、グリーン成形体の形状保持性、脱脂・焼結工程での成形体の割れ膨れ防止の観点から、5～200であることが好ましく、より好ましくは10～100、更に好ましくは15～50である。

[0098] 上記変性ポリアセタール(C)の製造方法は特に限定されず、公知の方法により得ることが出来る。

上記変性ポリアセタール(C)の製造方法によっては、反応生成物である

変性ポリアセタールと共に、未反応ポリアセタール樹脂及び／又は未反応ポリオレフィン系重合体が共存し、実質的に相溶又は均一分散した混合物の形態をとる場合がある。変性ポリアセタール（C）の製造方法によって発生した未反応のポリアセタール樹脂及び未反応のポリオレフィン系重合体は、無機粉末射出成形用組成物中の一成分である、上述の熱可塑性樹脂としてよい。

[0099] ー窒素含有化合物、脂肪酸金属塩ー

上記変性ポリアセタール混合物は、更に窒素含有化合物及び／又は脂肪酸金属塩を含むことが好ましく、窒素含有化合物及び脂肪酸金属塩を含むことがより好ましい。

上記窒素含有化合物及び上記脂肪酸金属塩を含むことにより、変性ポリアセタール混合物を製造する際の押出し性、熱安定性、異物の抑制を優れたものにすることができる。また、金属粉末と混練された無機粉末射出成形用組成物の流動性と、グリーン成形体の強度を同時に改善される傾向がある。上記窒素含有化合物と上記脂肪酸金属塩とを含むことにより、無機粉末射出成形用組成物は熱安定性が向上する。

[0100] 上記窒素含有化合物としては、特に限定されないが例えば、ポリアミド樹脂、アミド化合物、尿素誘導体、トリアジン誘導体、等が挙げられ、中でも、無機粉末射出成形用組成物の熱安定性に一層優れ、グリーン成形体の強度にも一層優れる観点から、ポリアミド樹脂が好ましい。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0101] 上記ポリアミド樹脂としては、特に限定されないが例えば、ジアミンとジカルボン酸との縮合、アミノ酸の縮合、ラクタムの開環重合等によって得られるナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン6・10、ナイロン6／6・10、ナイロン6／6・6、ナイロン6・6／6・10、ナイロン6／6・6／6・10、ポリ-β-アラニン等が挙げられる。

[0102] 上記アミド化合物としては、特に限定されないが例えば、脂肪族モノカル

ボン酸、脂肪族ジカルボン酸、芳香族モノカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸と脂肪族モノアミン、脂肪族ジアミン、芳香族モノアミン、芳香族ジアミンとから生成されるステアリルステアリン酸アミド、ステアリルオレイン酸アミド、ステアリルエルカ酸アミド、エチレンジアミンージステアリン酸アミド、エチレンジアミンージベヘニン酸アミド、ヘキサメチレンジアミンージステアリン酸アミド、エチレンジアミンージエルカ酸アミド、キシリレンジアミンージエルカ酸アミド、ジ（キシリレンジアミンーステアリン酸アミド）、セバシン酸アミド等が挙げられる。

[0103] 上記尿素誘導体としては、特に限定されないが例えば、N-フェニル尿素、N, N'-ジフェニル尿素、N-フェニルチオ尿素、N, N'-ジフェニルチオ尿素等が挙げられる。

[0104] 上記トリアジン誘導体としては、特に限定されないが例えば、メラミン、ベンゾグアナミン、N-フェニルメラミン、メレム、N, N'-ジフェニルメラミン、N-メチロールメラミン、N, N'-トリメチロールメラミン、2, 4-ジアミノ-6-シクロヘキシルトリアジン、メラム等が挙げられる。

[0105] 上記窒素含有化合物の質量割合は、変性ポリアセタール混合物100質量部に対して、好ましくは0.005~0.2質量部であり、特に好ましくは0.005~0.1質量部である。上記窒素含有化合物の質量割合が上述の範囲であると、焼結可能な無機粉末と有機バインダーとを混練する際、変性ポリアセタール混合物の熱安定性が向上する観点で好ましい。

[0106] 上記脂肪酸金属塩としては、特に限定されないが例えば、炭素数10~35の飽和若しくは不飽和の脂肪酸又は水酸基で置換されている脂肪酸と、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物又は塩化物と、から得られた脂肪酸金属塩が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0107] 上記脂肪酸金属塩の脂肪酸としては、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミトン酸、ヘプ

タデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグリセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸、12-ヒドロキシドデカン酸、3-ヒドロキシデカン酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、10-ヒドロキシヘキサデカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、10-ヒドロキシ-8-オクタデカン酸等が挙げられる。また、金属化合物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属、亜鉛、若しくはアルミニウムの水酸化物又は塩化物である。中でも好ましくは、脂肪酸がミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸であり、金属化合物がカルシウムの水酸化物、酸化物及び塩化物であり、より好ましくは、ミリスチン酸カルシウム、パルミチン酸カリシウム、ステアリン酸カルシウムである。

[0108] 上記変性ポリアセタール混合物において、上記窒素含有化合物と上記脂肪酸金属塩とを添加する場合、上記窒素含有化合物の質量に対する上記脂肪酸金属塩の質量の割合（脂肪酸金属塩の質量／窒素含有化合物の質量）が特定の範囲にあることが好ましく、具体的には当該割合が1～15であり、好ましくは1～10である。当該割合を1～15にすることにより、有機バインダー中の変性ポリアセタール混合物（例えば、上記変性ポリアセタール（C））の熱安定性を向上させることができる点で好ましい。

[0109] （熱可塑性樹脂）

上記有機バインダーは、更に熱可塑性樹脂を含んでいてよい。上記熱可塑性樹脂としては、ポリアセタール樹脂、ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。

[0110] ーポリオレフィン樹脂ー

上記有機バインダーは、更にポリオレフィン樹脂を含んでもよい。

上記ポリオレフィン樹脂は、炭素原子2～8個、好ましくは炭素原子2～

4 個、を有するアルケンに由来する構造単位を有する単独重合体又は共重合体であることが好ましい。

[0111] 上記ポリオレフィン樹脂は、焼結可能な無機粉末との混練性、射出成形性の観点から、230℃、2.16kgの条件で測定したメルトフローインデックスが、40g/10分以上であることが好ましく、60g/10分以上であることが更に好ましい。

[0112] 上記ポリオレフィン樹脂としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリイソプレン、ポリブタジエン等が挙げられる。好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びこれらの混合物であり、脱脂工程における形状保持性、脱脂工程におけるひび割れ及び膨れの抑制の観点から、ポリエチレン又はポリプロピレンであることがより好ましい。ポリエチレンとして市販品の中で好適に使用し得るものは、例えば、サンテックHDシリーズ、サンテックLDシリーズ、サンテックEVAシリーズ（以上旭化成製）、ネオゼックス、ウルトゼックス、エボリュー（以上プライムポリマー製）等が挙げられ、ポリプロピレンとして住友ノーブレン（住友化学製）、ノバテックPP（日本ポリプロ製）、サンアロマーPMシリーズ（サンアロマー社製）、プライムポリプロ（プライムポリマー製）等が挙げられる。

[0113] 上記ポリオレフィン樹脂は、酸脱脂後の成形体の形状保持性の観点から、酸で分解されにくいことが好ましい。上記ポリオレフィン樹脂は、酸脱脂後の成形体の形状保持性の観点から、JIS K 7114に記載の手法の下、30%の硝酸水溶液に23℃（室温）、70℃の条件で24時間浸漬した後の重量が浸漬前の10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましく、1%以下であることが特に好ましい。

[0114] 上記変性ポリアセタール（C）の熱分解開始点（℃）と、上記ポリオレフィン樹脂の熱分解開始点（℃）との差は、脱脂工程時のひび割れ、膨れを一層低減する観点から、30℃以上であることが好ましく、より好ましくは3

0～100℃である。上記熱分解開始点は、熱重量示差熱分析装置を用いて測定される温度である。

[0115] 上記有機バインダー中の上記ポリオレフィン樹脂の質量割合は、グリーン成形体の形状保持、並びに酸脱脂後の成形体の形状を良好に保持できる観点から、有機バインダー100質量%に対して、5～95質量%であることが好ましく、より好ましくは5～70質量%であり、特に好ましくは5～60質量%である。

[0116] 上記ポリアセタール樹脂100質量%に対する上記ポリオレフィン樹脂の質量割合は、1～200質量%であることが好ましく、より好ましくは5～150質量%、更に好ましくは10～120質量%である。

上記有機バインダー100質量%中の上記ポリアセタール樹脂と上記ポリオレフィン樹脂との合計質量の割合としては、45質量%以上であることが好ましく、より好ましくは90質量%以上である。

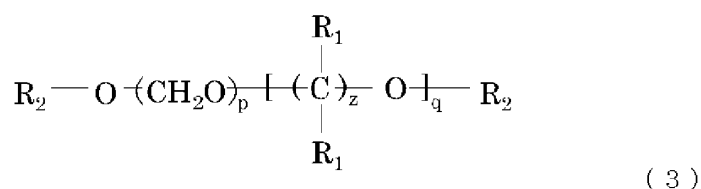
また、上記有機バインダー100質量%中の上記ポリアセタール樹脂と上記ポリオレフィン樹脂と後述の流動性付与剤との合計質量の割合としては、90質量%以上であることが好ましく、より好ましくは95質量%以上、更に好ましくは98質量%以上である。

[0117] ポリアセタールー

上記ポリアセタールとしては、上述の変性ポリアセタール(C)の製造で発生する未反応のポリアセタールが挙げられる。

上記ポリアセタールとしては、下記式(3)で表されるポリアセタールが挙げられる。上記ポリアセタールは、一種であってもよいし、複数種であってもよい。

[化6]



(式中、 R_1 及び R_2 は、水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基からなる群から独立に選択され、 $p = 95 \sim 100$ モル%、 $q = 0 \sim 5$ モル%、 $p + q = 100$ モル%であり、 z は $2 \sim 6$ から選ばれる整数である)

[0118] (流動性付与剤)

上記有機バインダーは、更に流動性付与剤を含むことが好ましい。上記流動性付与剤を含むことにより、無機粉末射出成形用組成物の流動性が更に向上し、微細な成形品に対しても良好に射出成形が可能となる。

[0119] 上記流動性付与剤は、上述のポリアセタール樹脂、ポリオレフィン樹脂以外の化合物であり、例えばワックス類が挙げられる。上記ワックス類としては、例えばパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルバナワックス、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリテトラエチレングリコール、ポリイソブチレン、マイクロクリスタリンワックス、モンタン系ワックス、蜜ロウ、木ロウ、合成ワックス、ポリ-1,3-ジオキソラン、ポリ-1,3-ジオキセパン等が挙げられる。中でも、射出成形での無機粉末射出成形用組成物の流動性に一層優れる観点から、パラフィンワックス、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリ-1,3-ジオキセパンが好ましい。

[0120] 上記流動性付与剤の質量割合は、射出成形での無機粉末射出成形用組成物の流動性に一層優れる観点から、上記有機バインダー100質量%に対して、5～60質量%であることが好ましく、より好ましくは5～50質量%であり、特に好ましくは10～50質量%である。

[0121] 本実施形態の無機粉末射出成形用組成物100質量%中の上記有機バインダーの質量割合は、5～30質量%であることが好ましく、より好ましくは5～20質量%、更に好ましくは5～10質量%である。

[0122] <その他の添加物>

上記無機粉末射出成形用組成物に添加可能な、上述の成分以外のその他の

添加剤としては、本発明の効果を損なわない限り限定されるものではないが、好ましい添加剤として酸化防止剤を挙げることができる。

上記酸化防止剤としては、例えば、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、*n*-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、*n*-テトラデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオール-ビス-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、1, 4-ブタンジオール-ビス-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン、トリエチレングリコール-ビス-(3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、テトラキス(メチレン3-(3'-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、*N*, *N*'-ビス-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニル)ヒドラジン、*N*, *N*'-テトラメチレン-ビス-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、*N*, *N*'-ビス-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニルヘキサメチレンジアミン、3-(*N*-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、*N*, *N*'-ビス-(2-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)オキシアミド、*N*, *N*'-ヘキサメチレン-ビス-(3-3, 5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンアミド、等が挙げられる。これら酸化防止剤は1種で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

酸化防止剤の含有量は、変性ポリアセタール(C)100質量%に対して、0.01~1.0質量%、好ましくは0.05~0.5質量%である。含有量が上記範囲内にあることで、熱安定性が向上する。

[0123] 上記変性ポリアセタール(C)の重量平均分子量に対する、上記無機粉末

射出成形用組成物をクロロホルム中で80℃8時間の条件で抽出した変性ポリアセタールの重量平均分子量の、ポリアセタール分子量減少率は、40%以下であり、好ましくは5～36%、より好ましくは7～26%である。上記ポリアセタール分子量減少率は後述の実施例に記載の方法で測定することができる。

[0124] 本実施形態の無機粉末射出成形用組成物は、上記無機粉末、上記有機バインダー、上記添加剤を混合して製造することができる。

[0125] 本実施形態の無機粉末射出成形用組成物は、焼結体の原料として用いることができる。上記焼結体は、上記無機粉末射出成形用組成物を射出成形して、上記無機粉末射出成形用組成物を含む射出成形体とし、上記射出成形体を脱脂、焼結した焼結体であってよい。上記焼結体としては、例えば、自動車部品、航空機部品、医療機器部品、電気・電子機器部品、防衛機器部品等が挙げられる。

実施例

[0126] 以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて本発明について詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0127] [発明(1)の実施例]

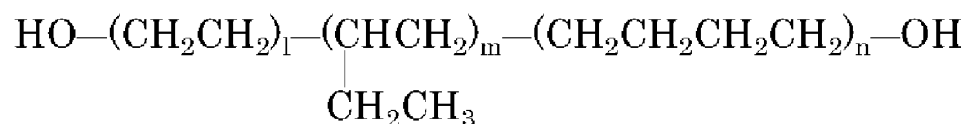
実施例及び比較例中の用語及び特性の測定方法は以下の通りとする。

[0128] [変性ポリアセタール(C)の製造]

下記式(4)、(5)で表される両末端がヒドロシアルキル化された水素添加ポリブタジエン1、水素添加ポリブタジエン2、及び下記式(6)で表される片末端がヒドロシアルキル化された水素添加ポリブタジエン3を連鎖移動剤に用い、特許第4560261号に記載の手法で重合し、ポリアセタールセグメントがオキシメチレン単位及びオキシエチレン単位から構成された変性ポリアセタールI-1～I-13を得た。また比較として連鎖移動剤にメタノールを用いた未変性のポリアセタールI-1も重合した。得られた変性ポリアセタール及び未変性ポリアセタール(C)の数平均分子量(M_n1)、変性セグメントの数平均分子量(M_n2)、ポリアセタールセグ

メント（A）中のオキシエチレン単位のモル比率及び変性ポリアセタール（C）のメルトフローレート（MFR）をそれぞれ表1に記載する。

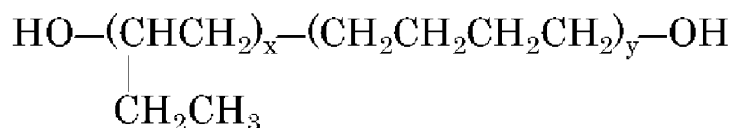
[化7]



・・・式（4）

（式中、 l 、 m 、 n はそれぞれ1～50の整数である。）

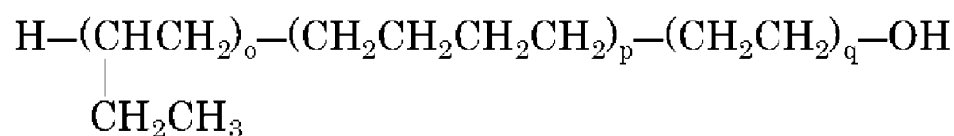
[化8]



・・・式（5）

（式中、 x 、 y はそれぞれ1～50の整数である。）

[化9]



・・・式（6）

（式中、 o 、 p 、 q はそれぞれ1～50の整数である。）

尚、メルトフローレートはASTM-D-1238-57Tに準拠し、190℃、2.16kgの条件で測定した。

[0129] [ポリアセタール組成物の製造]

上記変性ポリアセタール（C）100質量部に、ナイロン66を0.05質量部、ステアリン酸カルシウム0.3質量部、を均一添加混合し、200℃に設定されたベント付の2軸押出し機（ $L/D=40$ ）に供給し、90kPaで減圧脱気しながらペレット化した。その後100℃で2hr乾燥を行うことで、変性ポリアセタール混合物I-1～I-13を得た。

また変性ポリアセタールの代わりに未変性ポリアセタール100質量部を

用いる以外は同様に添加剤を配合し、未変性ポリアセタール混合物Ⅰ－１を得た。

[0130] 〔焼結可能な無機粉末射出成形用組成物の製造〕

１）酸脱脂用の焼結可能な無機粉末射出成形用組成物の製造

１７０℃に加温したＭＳ式加圧ニーダー（ＤＳ３－１０型、日本スピンドル製造社製）に、上記変性ポリアセタール混合物Ⅰ－１～Ⅰ－１３、滑剤としてポリテトラメチレンエーテルグリコール（ＰＴＭＧ３０００、三菱ケミカル社製）、焼結可能な無機粉末としてＳＵＳ３１６Ｌ（ＤＡＰ３１６Ｌ、大同特殊鋼社製）をそれぞれ表２に記載の質量割合で配合し３０分間混練した。

得られた混練物をワイレー型粉砕機（吉田製作所製）に投入し粉砕することで酸脱脂用の焼結可能な無機粉末射出成形用組成物Ⅰ－１～Ⅰ－１３を得た。

また変性ポリアセタール混合物を用いる代わりに未変性ポリアセタール混合物Ⅰ－１を用い、低密度ポリエチレン（サンテックＴＭ ＬＤＰＥ Ｍ６５５５、旭化成社製）、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ＳＵＳ３１６Ｌを表２に記載の割合で配合し３０分間混練した。

得られた混練物をワイレー型粉砕機（吉田製作所製）に投入し粉砕することで酸脱脂用の焼結可能な無機粉末射出成形用組成物を得た。

[0131] ２）加熱脱脂用の焼結可能な無機粉末射出成形用組成物の製造

１７０℃に加温したＭＳ式加圧ニーダー（ＤＳ３－１０型、日本スピンドル製造社製）に、上記変性ポリアセタール混合物Ⅰ－１～Ⅰ－１３、滑剤としてパラフィンワックス（Ｐａｒａｆｆｉｎ ｗａｘ－１４５、日本精蠟社製）、焼結可能な無機粉末としてＳＵＳ３１６Ｌ（ＤＡＰ３１６Ｌ、大同特殊鋼社製）をそれぞれ表３に記載の割合で配合し３０分間混練した。

得られた混練物をワイレー型粉砕機（吉田製作所製）に投入し粉砕することで加熱脱脂用の焼結可能な無機粉末射出成形用組成物を得た。

また変性ポリアセタール混合物を用いる代わりに未変性ポリアセタール混

合物 I-1、MFR が 230℃、2.16 kg の条件で 120 g / 10 分のポリプロピレン（住友ノーブレン U501E1、住友化学社製）、パラフィンワックス、SUS316L を表 3 に記載の割合で配合し、30 分間混練することで加熱脱脂用の焼結可能な無機粉末射出成形用組成物を得た。

[0132] [評価]

1. 射出成形性

射出成形機（F a n u c 社製 ROBOSHOT α -50iA）を用いて、成形温度 175～200℃にて成形し、ISO 10724-1 に準拠するダンベル形状のグリーン成形体試験片を得た。このとき成形体の変形有無を目視にて観察し、変形が見られない場合を良好、変形が見られた場合を不良、射出成形できなかったもの成形不可と判定した。結果を表 2、3 に記載する。

[0133] 2. 脱脂された成形体の保形性

2-1：酸脱脂後の保形性

実施例 I-1～I-7、比較例 I-1～I-8 については酸脱脂を行った。

上記成形体を 50 mm の間隔で 2 点支持し、脱脂炉の中にセットした。上記の炉をまず 110℃に加熱し、窒素ガスを 500 l / h で 30 分間置換した。その後、窒素パージの保持下に 98%硝酸 30 ml / h を供給した。硝酸供給を 2.5 時間にわたって保持し、引き続き、炉を 45 分間にわたって窒素ガス 500 l / h で置換し、室温に冷却する条件にて脱脂した。

得られた脱脂された成形体の外観を目視にて観察し、歪みや破損がなかったものを良好、歪みや破損が見られたものを不良と判定した。尚、射出成形できなかったものは未実施とした。結果を表 2 に記載する。

2-2：加熱脱脂後の保形性

実施例 I-8～I-14、比較例 I-9～I-16 については加熱脱脂を行った。

上記成形体を 50 mm の間隔で 2 点支持し、脱脂炉の中にセットした。次

いで脱脂炉内を窒素ガスでパージし、窒素ガス気流化、第一の条件として30℃/h rの昇温速度、第二の条件として45℃/h rの昇温速度でそれぞれ500℃まで昇温し、500℃で2時間保持することで脱脂を行った。脱脂された成形体の外観を目視にて観察し、歪みや破損がなかったものを良好、歪みや破損が見られたものを不良と判定した。尚、射出成形できなかったものについては未実施とした。結果を表3に記載する。

[0134] 3：焼結体の形状観察

各条件で脱脂後、実施例I-1～I-14、比較例I-1～I-16について焼結を行った。

脱脂した成形体を焼結炉に移し、炉内をアルゴンガスで置換したのち室温から600℃まで5℃/minの条件で昇温した。600℃で1時間保持したのち、1～5 Torrの減圧下、1350℃まで5℃/minの条件で昇温し、1時間保持することで焼結を行い、その後、室温まで冷却した。

得られた焼結体の形状を目視にて観察し、割れ、膨れが見られなかったものについて良好、割れ、膨れが見られたものについて不良とした。尚、射出成形できなかったものについては未実施とした。結果を表2、3に記載する。

[0135] 4：密度測定

目視で割れ膨れのなかったサンプルについて、室温23℃、湿度50%RHの条件で24時間静置した後、重量を測定した。続いて当該サンプルを水中に24時間静置した後、水中で重量を測定した。続いて、当該サンプルを水中から取り出し水分をふき取った後、重量を測定した。これらの重量を用いて密度を計算し、用いたSUS316Lの密度(7.8g/cm³)に対する比率(%)を計算した。結果を表2、3に記載する。

[0136]

[表1]

ポリアセタール種	ポリアセタールセグメント(A)	変性セグメント(B)	ポリマ 構造	変性ポリアセタール Mn 1	変性部 Mn 2	オキシエチレン比率 (mol%)	MFR (g/10min)
変性ポリアセタール I-1	ポリアセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	20000	2390	1.4	120
変性ポリアセタール I-2	ポリアセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	50000	2390	1.4	90
変性ポリアセタール I-3	ポリアセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	20000	1376	1.4	131
変性ポリアセタール I-4	ポリアセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	20000	9384	1.4	113
変性ポリアセタール I-5	ポリアセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	20000	2390	4.5	137
変性ポリアセタール I-6	ポリアセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-2	ABA	20000	2390	1.4	126
変性ポリアセタール I-7	ポリアセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-3	BAB	20000	2390	1.4	125
変性ポリアセタール I-8	ポリアセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	20000	2390	0.01	163
変性ポリアセタール I-9	ポリアセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	20000	2390	7.5	170
変性ポリアセタール I-10	ポリアセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	20000	20000	1.4	67
変性ポリアセタール I-11	ポリアセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	20000	230	1.4	145
変性ポリアセタール I-12	ポリアセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	5500	2390	1.4	213
変性ポリアセタール I-13	ポリアセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	70000	2390	1.4	56
未変性ポリアセタール I-1	ポリアセタールコポリマー	—	—	20000	—	1.4	150

[0139] [発明 (11) の実施例]

実施例及び比較例中の用語及び特性の測定法は以下の通りとする。

[0140] [変性ポリアセタール 11-1 の製造]

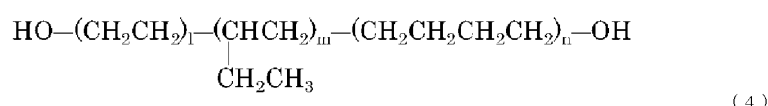
熱媒を通すことのできるジャケット付きの2軸パドル型連続重合機を80℃に調整し、下記原料(1)～(3)及び触媒(4)を連続的にフィードして重合を行った。

(1) トリオキサン：133モル/時間

(2) 1, 3-ジオキソラン：3.5モル/時間

(3) 数平均分子量が2390である下記式(4)で表される両末端ヒドロキシ化水素添加ポリブタジエン：0.1モル/時間

[化10]



(式中、l、m、nは各単位の割合を示しているのであって結合状態を示すものではない。l、m、nはそれぞれ1～50の整数である。)

(4) 触媒(シクロヘキサンに溶解させた三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテル)：トリオキサン1モルに対し 5×10^{-5} モル

重合機から排出されたブロックコポリマーを、トリエチルアミン1%水溶液中に投入し、重合触媒の失活を完全に行った。そのブロックコポリマーをろ取し、アセトンで洗浄後、60℃に設定された真空乾燥機で乾燥させた(以下、この重合方法を「重合方法1」と略記する。)

次に、上記ブロックコポリマー100質量部に対し、末端安定化処理剤として水2質量部及び塩基性物質としてトリエチルアミン1質量部を接触させ溶融混練することで、不安定末端鎖であるヒドロキシオキシメチレン鎖を加水分解し安定化した。末端安定化に当たっては、まず200℃に設定したベント付きの二軸押出機に、上記ブロックコポリマーを供給し、溶融混練した。次いで、押出前に水/トリエチルアミンを連続的に供給し、ブロックコポリマーと混練させた。続いて、ホルムアルデヒド、水、トリエチルアミンを

除去し、ブロックコポリマーの末端安定化処理を行った（以下、末端安定化処理 1 と称する場合がある）。末端安定化処理中の真空度は 4 k P a に設定し、脱気を行った。押出機のダイスより得られたブロックコポリマーは、ストランドとして押出され、ペレタイズされた。これにより変性ポリアセタール 11-1 を得た。

得られた変性ポリアセタール 11-1 の数平均分子量 ($M_n 1$)、変性セグメントの数平均分子量 ($M_n 2$)、変性ポリアセタールの数平均分子量 ($M_n 1$) に対する変性セグメント (B) の数平均分子量 ($M_n 2$) の割合 ($M_n 2 / M_n 1 \times 100 (\%)$)、及びポリアセタールセグメント (A) 中のオキシエチレン単位の割合をそれぞれ表 4 に記載する。

[0141] [変性ポリアセタール 11-2、11-3、11-6、11-9、11-10、11-13、11-14 の製造]

トリオキサン、1, 3-ジオキソラン、式 (4) で表される両末端ヒドロキシ水素添加ポリブタジエンの 2 軸パドル型連続重合機への時間当たりのフィード量を種々代えたこと以外は、重合方法 1 と同様の方法に従ってブロックコポリマーを重合し、末端安定化処理 1 と同様の方法でブロックコポリマーの末端安定化を行い、変性ポリアセタール 11-2、11-3、11-6、11-9、11-10、11-13、11-14 を得た。

得られた変性ポリアセタールの数平均分子量 ($M_n 1$)、変性セグメントの数平均分子量 ($M_n 2$)、変性ポリアセタールの数平均分子量 ($M_n 1$) に対する変性セグメント (B) の数平均分子量 ($M_n 2$) の割合 ($M_n 2 / M_n 1 \times 100 (\%)$)、及びポリアセタールセグメント (A) 中のオキシエチレン単位の割合をそれぞれ表 4 に記載する。

[0142] [変性ポリアセタール 11-4 の製造]

数平均分子量が 1376 である式 (4) で表される両末端ヒドロキシ水素添加ポリブタジエンを使う以外は変性ポリアセタール 11-1 と同様に重合、及び末端安定化を行うことで変性ポリアセタール 11-4 を得た。

得られた変性ポリアセタール 11-4 の数平均分子量 ($M_n 1$)、変性セ

グメントの数平均分子量 ($M_n 2$)、変性ポリアセタールの数平均分子量 ($M_n 1$) に対する変性セグメント (B) の数平均分子量 ($M_n 2$) の割合 ($M_n 2 / M_n 1 \times 100 (\%)$)、及びポリアセタールセグメント (A) 中のオキシエチレン単位の割合をそれぞれ表 4 に記載する。

[0143] [変性ポリアセタール 11-5 の製造]

数平均分子量が 9384 である式 (4) で表される両末端ヒドロキシ水素添加ポリブタジエンを使う以外は変性ポリアセタール 11-1 と同様に重合、及び末端安定化を行うことで変性ポリアセタール 11-5 を得た。

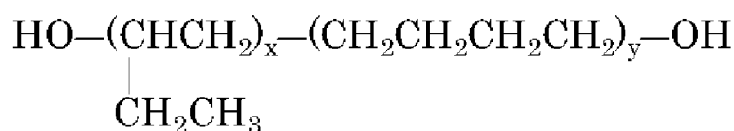
得られた変性ポリアセタール 11-5 の数平均分子量 ($M_n 1$)、変性セグメントの数平均分子量 ($M_n 2$)、変性ポリアセタールの数平均分子量 ($M_n 1$) に対する変性セグメント (B) の数平均分子量 ($M_n 2$) の割合 ($M_n 2 / M_n 1 \times 100 (\%)$)、及びポリアセタールセグメント (A) 中のオキシエチレン単位の割合をそれぞれ表 4 に記載する。

[0144] [変性ポリアセタール 11-7 の製造]

式 (4) で表される両末端ヒドロキシ水素添加ポリブタジエンの代わりに、式 (5) で表される両末端ヒドロキシ水素添加ポリブタジエンを用いる以外は重合方法 1 と同様の方法に従ってブロックコポリマーを重合し、末端安定化処理 1 と同様の方法でブロックコポリマーの末端安定化を行うことで、変性ポリアセタール 11-7 を得た。

得られた変性ポリアセタール 11-7 の数平均分子量 ($M_n 1$)、変性セグメントの数平均分子量 ($M_n 2$)、変性ポリアセタールの数平均分子量 ($M_n 1$) に対する変性セグメント (B) の数平均分子量 ($M_n 2$) の割合 ($M_n 2 / M_n 1 \times 100 (\%)$)、及びポリアセタールセグメント (A) 中のオキシエチレン単位の割合をそれぞれ表 4 に記載する。

[化11]



(5)

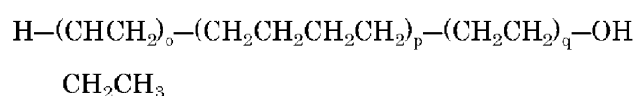
(式中、 x 、 y は各単位の割合を示しているのであって結合状態を示すものではない。 x 、 y はそれぞれ1～50の整数である。)

[0145] [変性ポリアセタールⅡー8の製造]

式(4)で表される両末端ヒドロキシ水素添加ポリブタジエンの代わりに、式(6)で表される片末端ヒドロキシ水素添加ポリブタジエンを用いる以外は重合方法1と同様の方法に従ってブロックコポリマーを重合し、末端安定化処理1と同様の方法でブロックコポリマーの末端安定化を行うことで、変性ポリアセタールⅡー8を得た。

得られた変性ポリアセタールⅡー8の数平均分子量(M_n1)、変性セグメントの数平均分子量(M_n2)、変性ポリアセタールの数平均分子量(M_n1)に対する変性セグメント(B)の数平均分子量(M_n2)の割合($M_n2/M_n1 \times 100$ (%))、及びポリアセタールセグメント(A)中のオキシエチレン単位の割合をそれぞれ表4に記載する。

[化12]



(6)

(式中、 o 、 p 、 q は各単位の割合を示しているのであって結合状態を示すものではない。 o 、 p 、 q はそれぞれ1～50の整数である。)

[0146] [変性ポリアセタールⅡー11の製造]

数平均分子量が20000である式(4)で表される両末端ヒドロキシ水素添加ポリブタジエンを使う以外は変性ポリアセタールⅡー1と同様に重合、及び末端安定化を行うことで変性ポリアセタールⅡー11を得た。

得られた変性ポリアセタールⅡー11の数平均分子量(M_n1)、変性セグメントの数平均分子量(M_n2)、変性ポリアセタールの数平均分子量(M_n1)に対する変性セグメント(B)の数平均分子量(M_n2)の割合($M_n2/M_n1 \times 100$ (%))、及びポリアセタールセグメント(A)中のオキシエチレン単位の割合をそれぞれ表4に記載する。

[0147] [変性ポリアセタールⅡー12の製造]

数平均分子量が230である式(4)で表される両末端ヒドロキシ水素添加ポリブタジエンを使う以外は変性ポリアセタールⅠⅠ-1と同様に重合、及び末端安定化を行うことで変性ポリアセタールⅠⅠ-12を得た。

得られた変性ポリアセタールⅠⅠ-12の数平均分子量(M_n1)、変性セグメントの数平均分子量(M_n2)、変性ポリアセタールの数平均分子量(M_n1)に対する変性セグメント(B)の数平均分子量(M_n2)の割合($M_n2/M_n1 \times 100$ (%))、及びポリアセタールセグメント(A)中のオキシエチレン単位の割合をそれぞれ表4に記載する。

[0148] [未変性ポリアセタールⅠⅠ-1の製造]

両末端ヒドロキシ化水素添加ポリブタジエンの代わりに、等モルのメタノールを使用した以外は、変性ポリアセタールⅠⅠ-1の製造と同様に重合、及び末端安定化を行うことで、未変性ポリアセタールⅠⅠ-1を得た。

[0149] [ポリアセタール混合物の製造]

上記変性ポリアセタール100質量部に、ナイロン66を0.05質量部、ステアリン酸カルシウム0.3質量部、を均一添加混合し、200℃に設定されたベント付の2軸押出し機(L/D=40)に供給し、90kPaで減圧脱気しながらペレット化した。その後100℃で2hr乾燥を行うことで、変性ポリアセタール混合物ⅠⅠ-1~ⅠⅠ-14を得た。

また変性ポリアセタールの代わりに未変性ポリアセタール100質量部を用いる以外は上記と同様に添加剤を配合し、未変性ポリアセタール混合物ⅠⅠ-15を得た。

[0150] [酸脱脂用無機粉末射出成形用組成物の製造]

170℃に加温したMS式加圧ニーダー(DS3-10型、日本スピンドル製造社製)に、上記変性ポリアセタール混合物ⅠⅠ-1~ⅠⅠ-14、MFRが60g/10分以上のポリオレフィンとして230℃、2.16kgの条件でMFRが120g/10分のポリプロピレン(住友ノーブレン U501E1、住友化学社製)、流動性付与剤としてポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMG3000、三菱ケミカル社製)が有機バインダー

100質量%に対してそれぞれ79質量%、14質量%、7質量%となる様に投入し、30分間混練した。

続いて、焼結可能な無機粉末としてSUS316L（DAP316L、大同特殊鋼社製、融点1380℃、平均粒子径10μm）を無機粉末射出成形用組成物全重量に対して93質量%になるように投入し、60分間混練した。

得られた混練物をワイレー型粉碎機（吉田製作所製）に投入し粉碎することで無機粉末射出成形用組成物II-1～II-14を得た。

また変性ポリアセタール混合物II-1～II-14を用いる代わりに未変性ポリアセタール混合物1を用いる以外は同様にポリプロピレン、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、SUS316Lを混合し、無機粉末射出成型用組成物II-15を得た。

更に流動性付与剤としてポリエチレングリコール（PEG8000、アルドリッチ社製）を用いる以外は実施例1と同様にして無機粉末射出成形用組成物II-16を得た。

[0151] [加熱脱脂用無機粉末射出成形用組成物の製造]

170℃に加温したMS式加圧ニーダー（DS3-10型、日本スピンドル製造社製）に、上記変性ポリアセタール混合物II-1～II-14、MFRが60g/10分以上のポリオレフィンとして230℃、2.16kgの条件でMFRが120g/10分のポリプロピレン（住友ノーブレン U501E1、住友化学社製）、流動性付与剤としてパラフィンワックス（PW145、日本精蠟社製）が有機バインダー100質量%に対してそれぞれ25質量%、25質量%、50質量%となる様に投入し、30分間混練した。

続いて、焼結可能な無機粉末としてSUS316L（DAP316L、大同特殊鋼社製、融点1380℃、平均粒子径10μm）を無機粉末射出成形用組成物全重量に対して93質量%になるように投入し、60分間混練した。

得られた混練物をワイレー型粉碎機（吉田製作所製）に投入し粉碎すること
で無機粉末射出成形用組成物ⅠⅠ－１７～ⅠⅠ－３０を得た。

また変性ポリアセタール混合物ⅠⅠ－１～ⅠⅠ－１４を用いる代わりに未
変性ポリアセタール混合物ⅠⅠ－１を用いる以外は同様にポリプロピレン、
パラフィンワックス、ＳＵＳ３１６Ｌを混合し、無機粉末射出成型用組成物
ⅠⅠ－３１を得た。

また流動性付与剤としてパラフィンワックス（PW１４５、日本精蠟社製）
を４０質量％、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG３００
０、三菱ケミカル社製）を１０質量％用いる以外は実施例ⅠⅠ－１７と同様
にして無機粉末射出成型用組成物ⅠⅠ－３２を得た。

[0152] 〔評価〕

１．ポリアセタールの熱安定性評価

変性ポリアセタール及び未変性ポリアセタールの重量平均分子量（ M_w1 ）
をゲル浸透クロマトグラフィー（HLC－８１２０、東ソー社製）を用い
て測定した。

無機粉末射出成形用組成物５０ｇを、クロロホルム１２０ｍＬを用いて８
０℃、８時間の条件でソックスレー抽出を実施した。次に残渣を５０℃、３
時間の条件で真空乾燥し、ヘキサフルオロイソプロパノールを用いて変性ポ
リアセタールを抽出した。得られた変性ポリアセタール及び未変性ポリアセ
タールの重量平均分子量（ M_w2 ）を、ゲル浸透クロマトグラフィーを用い
て測定した。得られた分子量から変性ポリアセタール又は未変性ポリアセ
タールの熱安定性を下記式（７）に表されるポリアセタール分子量減少率とし
て判定した。結果を表５、６に示す。

$$\text{ポリアセタール分子量減少率（％）} = (1 - M_w2 / M_w1) \times 100$$

（７）

[0153] ２．無機粉末射出成形用組成物の射出成形性評価

射出成形機（F a n u c社製 ROBOSHOT α－５０ｉＡ）を用い
て、成形温度１７５～２００℃にて成形し、ISO １０７２４－１に準拠

するダンベル形状のグリーン成形体試験片を得た。このとき試験片の変形有無を目視にて観察し、変形が見られない場合を良好、変形が見られた場合を不良と判定した。結果を表5、6に記載する。

[0154] 3. 焼結体の観察

〔酸脱脂及び焼結〕

上記グリーン成形体試験片を50mmの間隔で2点支持し、脱脂炉の中にセットした。上記炉を110℃に加熱し、窒素ガスを500l/hで30分間置換した。その後、窒素パージの保持下に98%硝酸30ml/hを供給した。硝酸を2.5時間供給し、引き続き、炉を45分間にわたって窒素ガス500l/hで置換し、室温に冷却する条件にて脱脂した。

続いて脱脂した成形体を焼結炉に移し、炉内をアルゴンガスで置換したのち室温から600℃まで5℃/minの条件で昇温した。600℃で1時間保持したのち、1~5Torrの減圧下、1350℃まで5℃/minの条件で昇温し、1時間保持することで焼結を行い、その後、室温まで冷却した。

得られた焼結体の外観を目視にて観察し、割れ・膨れのなかったものを良好、割れ・膨れが見られたものを不良と判定した。結果を表5に記載する。

目視で割れ膨れのなかったサンプルについて、室温23℃、湿度50%RHの条件で24時間静置した後、重量を測定した。続いて当該サンプルを水中に24時間静置した後、水中で重量を測定した。続いて、当該サンプルを水中から取り出し水分をふき取った後、重量を測定した。これらの重量を用いて密度を計算し、用いたSUS316Lの密度(7.8g/cm³)に対する比率(%)を計算した。結果を表5に記載する。

[0155] 〔加熱脱脂及び焼結〕

上記成形体を50mmの間隔で2点支持し、脱脂炉の中にセットした。次いで脱脂炉内を窒素ガスでパージし、窒素ガス気流化、第一の条件として30℃/hrの昇温速度、第二の条件として45℃/hrの昇温速度でそれぞれ500℃まで昇温し、500℃で2時間保持することで脱脂を行った。続

いて脱脂した成形体を焼結炉に移し、炉内をアルゴンガスで置換したのち室温から600℃まで5℃/minの条件で昇温した。600℃で1時間保持したのち、1～5 Torrの減圧下、1350℃まで5℃/minの条件で昇温し、1時間保持することで焼結を行い、その後、室温まで冷却した。

得られた焼結体の外観を目視にて観察し、割れ・膨れのなかったものを良好、割れ・膨れが見られたものを不良と判定した。結果を表6に記載する。

目視で割れ膨れのなかったサンプルについて、室温23℃、湿度50%RHの条件で24時間静置した後、重量を測定した。続いて当該サンプルを水中に24時間静置した後、水中で重量を測定した。続いて、当該サンプルを水中から取り出し水分をふき取った後、重量を測定した。これらの重量を用いて密度を計算し、用いたSUS316Lの密度(7.8g/cm³)に対する比率(%)を計算した。結果を表6に記載する。

[0156]

[表4]

ポリアセタール種	ポリアセタールセグメント(A)	変性セグメント(B)	ポリマー構造	変性ポリアセタールMn1	変性部Mn2	Mn2/Mn1	オキシエチレン比率(mol%)
変性ポリアセタール II-1	ポリセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	20000	2390	1.2	1.4
変性ポリアセタール II-2	ポリセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	10000	2390	2.4	1.4
変性ポリアセタール II-3	ポリセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	42000	2390	0.6	1.4
変性ポリアセタール II-4	ポリセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	10000	1376	1.4	1.4
変性ポリアセタール II-5	ポリセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	10000	9384	9.4	1.4
変性ポリアセタール II-6	ポリセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	10000	2390	2.4	4.5
変性ポリアセタール II-7	ポリセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-2	ABA	10000	2390	2.4	1.4
変性ポリアセタール II-8	ポリセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-3	BAB	20000	2390	1.2	1.4
変性ポリアセタール II-9	ポリセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	10000	2390	2.4	0.05
変性ポリアセタール II-10	ポリセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	10000	2390	2.4	7.5
変性ポリアセタール II-11	ポリセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	10000	20000	20.0	1.4
変性ポリアセタール II-12	ポリセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	10000	230	0.2	1.4
変性ポリアセタール II-13	ポリセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	5500	2390	43.5	1.4
変性ポリアセタール II-14	ポリセタールコポリマー	水添ポリブタジエン-1	ABA	62000	2390	0.4	1.4
未変性ポリアセタール II-1	ポリセタールコポリマー	—	—	100000	—	0.0	1.4

[0157] [表5]

実施例										比較例						
	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-7	II-8	II-16	II-9	II-10	II-11	II-12	II-13	II-14	II-15
無機粉末射出成形用組成物	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-7	II-8	II-16	II-9	II-10	II-11	II-12	II-13	II-14	II-15
変性ポリマセタール混合物種	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-7	II-8	II-1	II-9	II-10	II-11	II-12	II-13	II-14	—
未変性ポリマセタール混合物種	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	II-1
PON分子量減少率	10%	21%	35%	25%	13%	8%	20%	8%	38%	43%	9%	8%	60%	56%	18%	65%
射出成形性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	良好	不良	不良	不良
焼結後の割れ・膨れ有無	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良
標準密度に対する比率	98%	96%	93%	95%	97%	99%	96%	99%	92%	—	—	—	—	—	—	—

[0158] [表6]

	実施例									比較例						
	II-17	II-18	II-19	II-20	II-21	II-22	II-23	II-24	II-32	II-25	II-26	II-27	II-28	II-29	II-30	II-31
無機粉末射出成形用組成物	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-7	II-8	II-1	II-9	II-10	II-11	II-12	II-13	II-14	—
炭性粉末アセタール混合物種	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
未炭性粉末アセタール混合物種	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	II-1
POM分子量減少率	3%	12%	23%	15%	6%	2%	12%	2%	2%	30%	9%	2%	49%	45%	10%	53%
射出成形性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	不良	不良	不良	不良
焼結後の割れ・彫れ有無	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良
標準密度に対する比率	98%	97%	94%	95%	97%	98%	97%	98%	98%	—	—	—	—	—	—	—

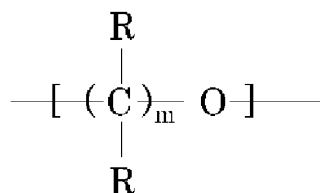
産業上の利用可能性

[0159] 本発明の無機粉末射出成形用組成物は、無機粉末射出成形用途に適する。

請求の範囲

- [請求項1] 焼結可能な無機粉末と、
 ポリアセタールセグメント（A）及び変性セグメント（B）を有する変性ポリアセタール（C）を含む有機バインダーと、
 を含む無機粉末射出成形用組成物であって、
 前記変性ポリアセタール（C）の190℃、2.16kgの条件下で測定したメルトフローレート（MFR）が70g／10分以上、160g／10分以下であり、
 前記変性セグメント（B）の数平均分子量が500～10,000である
 ことを特徴とする無機粉末射出成形用組成物。
- [請求項2] 前記変性セグメント（B）がポリオレフィンである、請求項1に記載の無機粉末射出成形用組成物。
- [請求項3] 前記変性セグメント（B）が水素添加ポリブタジエンである、請求項1又は2に記載の無機粉末射出成形用組成物。
- [請求項4] 前記変性ポリアセタール（C）の数平均分子量が10,000～50,000である、請求項1又は2に記載の無機粉末射出成形用組成物。
- [請求項5] 前記ポリアセタールセグメント（A）がオキシメチレン単位95.0～99.9mol％及び式（1）で表されるオキシアルキレン単位0.1～5.0mol％からなる、請求項1又は2に記載の無機粉末射出成形用組成物。

[化1]



(1)

(式中、Rは、それぞれ独立して、水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基から選択され、mは2～6から選ばれる整数である。)

[請求項6] 前記変性ポリアセタール(C)が(A)－(B)－(A)で表されるブロックコポリマーである、請求項1又は2に記載の無機粉末射出成形用組成物。

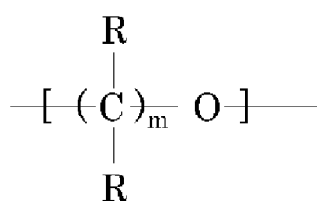
[請求項7] さらに滑剤を含む、請求項1又は2に記載の無機粉末射出成形用組成物。

[請求項8] 請求項1又は2に記載の無機粉末射出成形用組成物を含む、射出成形体。

[請求項9] 請求項8に記載の射出成形体を脱脂、焼結した焼結体。

[請求項10] 焼結可能な無機粉末と、
 ポリアセタールセグメント(A)及び変性セグメント(B)を有する変性ポリアセタール(C)を含む有機バインダーと、
 を含む無機粉末射出成形用組成物であって、
 前記変性ポリアセタール(C)の数平均分子量が10000～50000であり、
 前記変性セグメント(B)の数平均分子量が500～10000であり、
 前記ポリアセタールセグメント(A)がオキシメチレン単位95.0～99.9mol%及び式(1)で表されるオキシアルキレン単位0.1～5.0mol%からなる、
 ことを特徴とする無機粉末射出成形用組成物。

[化2]



(1)

(式中、Rは、それぞれ独立して、水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基からなる群から選択され、mは2～6から選ばれる整数である。)

- [請求項11] 前記変性ポリアセタール(C)の数平均分子量($M_n 1$)に対する前記変性セグメント(B)の数平均分子量($M_n 2$)の割合($M_n 2 / M_n 1 \times 100 (\%)$)が0.5%以上10%以下である、請求項10に記載の無機粉末射出成形用組成物。
- [請求項12] 前記変性セグメント(B)がポリオレフィンである、請求項10又は11に記載の無機粉末射出成形用組成物。
- [請求項13] 前記変性セグメント(B)が水素添加ポリブタジエンである、請求項10又は11に記載の無機粉末射出成形用組成物。
- [請求項14] 前記変性ポリアセタール(C)が(A)－(B)－(A)で表されるブロックコポリマーである、請求項10又は11に記載の無機粉末射出成形用組成物。
- [請求項15] 前記変性ポリアセタール(C)の重量平均分子量に対する、前記無機粉末射出成形用組成物をクロロホルム中で80℃8時間の条件で抽出した変性ポリアセタールの重量平均分子量の、ポリアセタール分子量減少率が40%以下である、請求項10又は11に記載の無機粉末射出成形用組成物。
- [請求項16] 230℃、2.16kgの条件で測定したメルトフローレート(MFR)が60g/10分以上のポリオレフィン樹脂を含む、請求項10又は11に記載の無機粉末射出成形用組成物。
- [請求項17] 請求項10又は11に記載の無機粉末射出成形用組成物を含む、射出成形体。
- [請求項18] 請求項17に記載の射出成形体を脱脂、焼結した焼結体。