

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 651**

51 Int. Cl.:

B22F 1/00 (2006.01)

B22F 3/10 (2006.01)

C08L 59/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07787140 .8**

96 Fecha de presentación: **05.07.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2043802**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.04.2009**

54 Título: **Masas termoplásticas conteniendo ligante para la elaboración de cuerpos moldeados metálicos**

30 Prioridad:
13.07.2006 EP 06117157

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.08.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
WOHLFROMM, Hans;
ASSMANN, Jens;
MAAT, Johan Herman Hendrik ter y
BLÖMACHER, Martin

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 386 651 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Masas termoplásticas conteniendo ligante para la elaboración de cuerpos moldeados metálicos

5 La presente invención se relaciona con ligantes para metales en polvo o aleaciones metálicas en polvo, masas termoplásticas conteniendo estos ligantes para la elaboración de cuerpos moldeados metálicos, procedimiento para su elaboración, su empleo y procedimientos para la elaboración de cuerpos moldeados a partir de ellos.

Los cuerpos moldeados metálicos se pueden fabricar mediante moldeo por inyección de masas termoplásticas, que tengan, además de los polvos metálicos, un ligante orgánico. Se trata de masas de moldeo poliméricas orgánicas altamente rellenas. Tras el moldeo por inyección, extrusión o prensado de la masa termoplástica para obtenerse un cuerpo moldeado crudo, se elimina el ligante orgánico y se sinteriza el cuerpo moldeado crudo sin ligante obtenido.

10 La EP-A 0 465 940 se relaciona con estas masas termoplásticas para la elaboración de cuerpos moldeados metálicos, que, además de un metal en polvo sinterizable o de una aleación metálica en polvo o sus mezclas, contengan una mezcla de homo- o copolímeros de polioximetileno y un polímero no miscible con ellos como ligante. Como polímero adicional entran en consideración las poliolefinas, particularmente polietileno y polipropileno, como también polímeros de ésteres de ácido metacrílico como PMMA. La liberación de ligante puede realizarse mediante
15 tratamiento en una atmósfera gaseosa conteniendo ácido a altas temperaturas, despolimerizándose los homo- o copolímeros de polioximetileno, seguido de una liberación térmica de ligante residual del polímero no miscible.

La DE 100 19 447 A1 describe ligantes para polvo de material inorgánico para la elaboración de cuerpos moldeados metálicos y cerámicos, donde este ligante contiene una mezcla de homo- o copolímeros de polioximetileno y un sistema polimérico constituido por politetrahidrofurano y por lo menos un polímero de olefinas C₂₋₈, monómeros
20 vinilaromáticos, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C₁₋₈ alifáticos, éteres C₁₋₈-alquílicos de vinilo o (met)acrilatos C₁₋₁₂-alquílicos.

La DE-A 40 00 278 se relaciona con un procedimiento para la elaboración de una pieza moldeada inorgánica sinterizada. Para ello se conforma una mezcla de un polvo inorgánico sinterizable y polioximetileno como ligante para dar lugar a un cuerpo moldeado crudo. El ligante se extrae mediante tratamiento del cuerpo moldeado crudo con una atmósfera gaseosa conteniendo trifluoruro de boro. A continuación, se sinteriza el cuerpo moldeado crudo así tratado. Ejemplos de polvos sinterizables son los polvos cerámicos oxídicos como Al₂O₃, ZrO₂, Y₂O₃, como también los polvos cerámicos no- oxídicos como SiC, Si₃N₄.
25

En el caso de la elaboración de cuerpos moldeados metálicos con empleo de los ligantes conocidos gracias al estado actual de la técnica entran a menudo en consideración los problemas de separación de mezclas, particularmente en las cercanías de la soldadura, que, a continuación, tengan que eliminarse puliendo.
30

Además, pueden surgir grietas tensionales, que sólo se vuelvan visibles tras el sinterizado y caractericen defectos de los cuerpos moldeados.

Otro inconveniente de los ligantes conocidos puede estribar en su fluidez, no siempre satisfactoria, si se procesaron para obtenerse masas termoplásticas altamente rellenas. Particularmente en el caso de las complejas piezas de moldeo por inyección puede producirse de este modo en condiciones un relleno faltante de forma.
35

Objeto de la presente invención es, por consiguiente, la preparación de un ligante mejorado para polvos metálicos, que evite los inconvenientes de los ligantes conocidos. La estabilidad de forma de las piezas debería conservarse durante la eliminación del ligante. Además debería indicarse también la alta velocidad de liberación del ligante además.

40 El objeto se resuelve conforme a la invención con un ligante B) para metales o aleaciones metálicas en polvo o sus mezclas, que contenga una mezcla de

B₁) del 50 al 96% en peso de uno o varios homo- o copolímeros de polioximetileno;

B₂) del 2 al 35% en peso de una o varias poliolefinas;

B₃) del 2 al 40% en peso de poli-1,3-dioxepán o poli-1,3-dioxolán o sus mezclas,

45 alcanzando la suma de las fracciones en peso de los componentes B₁, B₂ y B₃ el 100%.

Se ha descubierto conforme a la invención que empleando los tres componentes ligantes B₁), B₂) y B₃) este ligante tendrá una fluidez mejorada y podrá extraerse sin dejar residuos durante la liberación del ligante. Así pueden elaborarse sin problemas cuerpos moldeados por inyección particularmente complejos y eliminar el ligante.

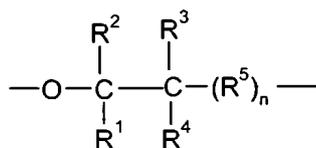
Los componentes individuales del ligante B) se describen a continuación a fondo.

- 5 Como componente B₁) se integran homo- o copolímeros de polioximetileno en una proporción del 50 al 96% en peso, preferentemente del 60 al 90% en peso, de manera especialmente preferente del 70 al 85% en peso, relativo a la cantidad total de ligante B.

Los copolímeros de polioximetileno (POM) se conocen y comercializan como tales. Se elaboran convencionalmente por polimerización de trioxano como monómero principal; aparte de esto, se utilizan conjuntamente comonómeros.
 10 Los monómeros principales se seleccionan preferentemente entre trioxano y otros formales cíclicos o lineales y/o otras fuentes de formaldehído.

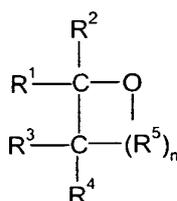
El término monómeros principales debería expresar, que la proporción de estos monómeros en la cantidad total de monómeros, o sea, que la suma de monómeros principales y comonómeros, es mayor que la proporción de los comonómeros en la cantidad total de monómeros.

- 15 Estos polímeros de POM presentan de manera totalmente general por lo menos un 50% molar de unidades periódicas -CH₂O en la cadena polimérica principal. Copolímeros de polioximetileno apropiados son particularmente aquellos, que además de las unidades periódicas -CH₂O- contengan aún hasta un 50%, preferentemente del 0,01 al 20% molar, particularmente del 0,1 al 10% molar y de manera absolutamente preferente del 0,5 al 6% molar de unidades periódicas,



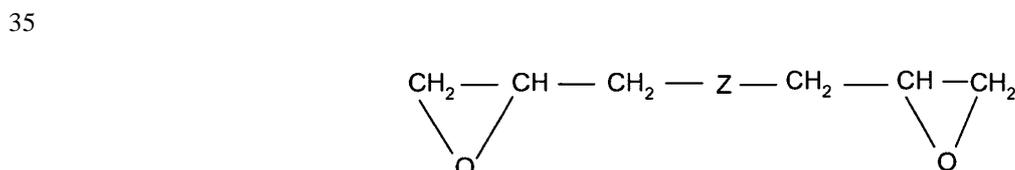
20 donde

- R¹ a R⁴ son, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico C₁- a C₄- o un grupo alquílico sustituido con halógeno con de 1 a 4 átomos de carbono y R⁵ un -CH₂-, -CH₂O-, un grupo metileno sustituido por C₁- a C₄-alquilo o C₁- a C₄-haloalquilo o un correspondiente oximetileno y n tiene un valor en el rango de 0 a 3. Estos grupos se pueden introducir más favorablemente en los copolímeros mediante apertura del anillo de éteres cíclicos. Son éteres cíclicos preferentes aquellos de la Fórmula

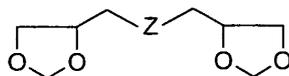


- 30 donde, R¹ a R⁵ y n tienen el significado antes citado. Sólo por ejemplo, han de citarse los óxidos de etileno, 1,2-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,3-dioxano, 1,3-dioxolán y 1,3-dioxepán como éteres cíclicos, así como oligo- o poliformales lineales como polidioxolán o polidioxepán como comonómeros. 1,3-dioxolán y 1,3-dioxepán son los comonómeros especialmente preferentes. De manera absolutamente preferente ha de citarse el 1,3-dioxepán.

Asimismo apropiados son los terpolímeros de oximetileno, que se elaboran, por ejemplo,, mediante reacción de trioxano, uno de los éteres cíclicos anteriormente descritos con un tercer monómero, preferentemente compuestos bifuncionales de la Fórmula



y/o



donde Z es un enlace químico, -O-, -ORO- (R igual C₁- a C₈-alquileo o C₃- a C₈-cicloalquileo), tal y como se describe en la EP-A 0 465 940.

5 Monómeros preferidos de este tipo son etilendiglicol, éteres y diéteres diglicídicos de glicidileno y formaldehído, dioxano o trioxano en una razón molar de 2:1, así como diéteres de 2 moles de compuesto glicídico y 1 mol de un diol alifático con de 2 a 8 átomos de carbono como por ejemplo, los éteres diglicídicos de etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, ciclobutan-1,3-diol, 1,2-propanodiol y ciclohexan-1,4-diol, por nombrar sólo algunos ejemplos.

10 Se prefieren especialmente los polímeros de polioximetileno de grupo terminal inestabilizado, que tengan principalmente enlaces C-C- ó -OCH₃- en los extremos de la cadena.

Los copolímeros de polioximetileno preferidos tienen puntos de fusión de por lo menos 150°C y pesos moleculares (valor medio del peso) Mw en el rango de 5 .000 a 300 .000, preferentemente de 6 .000 a 150 .000, de manera especialmente preferente en el rango de 7 .000 a 60 .000. Se prefieren particularmente los copolímeros de POM con una desuniformidad (M_w/M_n) de 2 a 15, preferentemente de 2,5 a 12, de manera especialmente preferente de 3 a 9. Las mediciones se realizan generalmente mediante cromatografía de permeabilidad en gel (CPG) / SEC (size exclusion chromatography, cromatografía de exclusión por tamaño), el valor de M_n (media aritmética del peso molecular) se determina generalmente por medio de GPC/SEC .

El experto conoce procedimientos para la elaboración de los homo- y -copolímeros de metileno.

20 El componente B₂) comprende poliolefinas o sus mezclas en una proporción del 2 al 35% en peso, preferentemente del 3 al 20% en peso, de manera especialmente preferente del 4 al 15% en peso, relativo a la cantidad total de ligante B) .

Como poliolefinas han de citarse aquéllas con de 2 a 8 átomos de carbono, particularmente de 2 a 4 átomos de carbono así como sus copolímeros. De manera especialmente preferente han de citarse polietileno y polipropileno así como sus copolímeros, como los conocidos por el experto y comercializados, por ejemplo, con los nombres comerciales Lupolen® y/o Novolen ® de BASF AG .

Los polímeros del componente B₂) se pueden fabricar por procedimientos de polimerización conocidos, preferentemente radicalmente, por ejemplo, mediante polimerización en emulsión, perla, disolución o sustancia. Como Iniciador entran en consideración, dependiendo de los monómeros y del tipo de polimerización, iniciadores radicales como compuestos peroxi y compuestos azo, hallándose las concentraciones de Iniciador en general en el rango del 0,001 al 0,5% en peso, relativo a los monómeros. En la EP-A-0 465 940 se describen procedimientos de polimerización apropiados

35 Como componente B₃) son apropiados: poli-1,3-dioxepán -O-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, poli-1,3-dioxolán -OCH₂- O-CH₂-CH₂- o sus mezclas en una proporción del 2 al 40% en peso, preferentemente del 5 al 30% en peso, de manera especialmente preferente del 10 al 26% en peso, relativo a la cantidad total de ligante B. Se prefiere especialmente el poli-1,3- dioxepán por su rápida despolimerización en condiciones ácidas.

El poli-1,3-dioxepán y poli-1,3-dioxolán se pueden fabricar por procedimientos análogos a los homo- y/o copolímeros de polioximetileno, de forma que se prescinda aquí de descripciones detalladas. El peso molecular (valor medio del peso) se encuentra en el rango de 10 .000 a 150 .000, preferentemente (en el caso del poli-1,3-dioxepán) en el rango de 15 .000 a 50 .000, de manera especialmente preferente (en el caso del poli-1,3-dioxepán) en el rango de 18 .000 a 35 .000) y preferentemente (en el caso del poli-1,3-dioxolán) de 30 .000 a 120 .000, de manera especialmente preferente (en el caso del poli-1,3-dioxolán) de 40 .000 a 110 .000 .

En las condiciones de comportado o procesamiento de moldeo por inyección no surge entre los polímeros de polioximetileno B₁) y B₃) en la práctica ninguna acetalización, es decir, no ocurre en la práctica ninguna sustitución de las unidades comonoméricas.

45 Los ligantes B) conformes a la invención se integran en las masas termoplásticas para la elaboración de cuerpos moldeados metálicos.

Objeto de la invención son, por consiguiente, también las masas termoplásticas para la elaboración de cuerpos moldeados metálicos, que contengan

A) del 40 al 70% en volumen, preferentemente del 45 al 65%, de manera especialmente preferente del 50 al 60%, de un metal en polvo sinterizable o de una aleación metálica en polvo sinterizable o sus mezclas,

5 B) del 30 al 60% en volumen, preferentemente del 35 al 55%, de manera especialmente preferente del 40 al 50% de una mezcla de

B₁) del 50 al 96% en peso, preferentemente del 60 al 90%, de manera especialmente preferente del 70 al 85%, de uno o varios homo- o copolímeros de polioximetileno, preferentemente un copolímero de polioximetileno con del 0,01 al 20% molar de 1,3-dioxepán ó 1,3-dioxolán como comonomero;

10 B₂) del 2 al 35% en peso, preferentemente del 3 al 20%, de manera especialmente preferente del 4 al 15%, de una o varias poliolefinas, preferentemente polietileno;

B₃) del 2 al 40% en peso, preferentemente del 5 al 30%, de manera especialmente preferente del 10 al 26%, de poli-1,3-dioxepán o poli-1,3-dioxolán o sus mezclas, preferentemente poli-1,3-dioxepán como ligante,

15 alcanzando la suma de las fracciones en peso de los componentes B₁), B₂) y B₃) el 100%, y

C) del 0 al 5% en volumen de un dispersante,

alcanzando la suma de los componentes A), B) y C) el 100% en volumen.

20 Como metales, que puedan encontrarse en forma de polvo, han de mencionarse, por ejemplo, aluminio, hierro, particularmente polvo de carbonilo de hierro, cobalto, cobre, níquel, silicio, titanio y wolframio. Como aleaciones metálicas en polvo han de citarse, por ejemplo, los aceros de alta o baja aleación así como las aleaciones metálicas basadas en aluminio, hierro, titanio, cobre, níquel, cobalto o wolframio. Además, se pueden integrar tanto polvos de aleaciones ya finales como también las mezclas de polvos en los componentes individuales de la aleación. El polvo metálico, polvo de aleación metálica y polvo de carbonilo metálico se pueden emplear también mezclados.

25 Los tamaños de grano del polvo alcanzan preferentemente de 0,1 a 80 µm, de manera especialmente preferente de 1,0 a 50 µm.

Debido a la alta fluidez del ligante conforme a la invención es posible una gran carga del ligante con el polvo A), sin que la fluidez se vea demasiado afectada.

30 El dispersante eventualmente presente como componente C) puede seleccionarse entre los dispersantes conocidos. Ejemplos son el óxido de polietileno oligomérico con un peso molecular medio de 200 a 600, ácido esteárico, amida de ácido esteárico, ácido hidroxisteárico, alcoholes grasos, sulfonatos de alcohol graso y copolímeros en bloque de óxido de Etileno y de propileno, así como también de manera especialmente preferente poliisobutileno. De manera especialmente preferente se emplea poliisobutileno en una proporción del 1 al 6% en volumen, relativo a los componentes A), B) y C).

35 Adicionalmente, las masas termoplásticas pueden contener también aditivos y auxiliares del proceso habituales, que afecten favorablemente a las propiedades reológicas de las mezclas durante el conformado.

40 La elaboración de las masas termoplásticas conformes a la invención se lleva a cabo conforme a la invención mediante fusión del componente B) y mezcla de los componentes A) y eventualmente C). Por ejemplo, el componente B) puede fundirse en una extrusora de dos tornillos sinfín a temperaturas de preferentemente 150 a 220 °C, particularmente de 170 a 200 °C. El componente A) se dosifica a continuación, a temperaturas en el mismo rango en la cantidad necesaria a la corriente fundida del componente B). El componente A) contiene más favorablemente sobre la superficie el o los dispersante(s) C). La elaboración de las masas termoplásticas conformes a la invención puede realizarse, sin embargo, también mediante fusión de los componentes B) y C) en presencia del componente A) a temperaturas de 150 a 220 °C.

45 Un dispositivo especialmente preferente para dosificar el componente A) contiene como elemento fundamental un tornillo sinfín de avance ubicado en un cilindro metálico calentable, que transporta al componente A) a la fusión del componente B). El procedimiento antes descrito tiene, frente a la mezcla de los componentes a temperatura ambiente y posterior extrusión con aumento de la temperatura, la ventaja de que se evita considerablemente la

descomposición del polioximetileno utilizado como ligante debido a las altas fuerzas de corte que aparecen en esta variante.

Las masas termoplásticas conformes a la invención se pueden utilizar para fabricar cuerpos moldeados metálicos a partir del polvo A).

5 La presente invención se relaciona, por tanto, también con un procedimiento para la elaboración de cuerpos moldeados a partir de las masas termoplásticas antes descritas mediante

a) conformado de la masa termoplástica mediante moldeo por inyección, extrusión o prensado para obtenerse un cuerpo moldeado crudo,

10 b) eliminación del ligante mediante tratamiento del cuerpo moldeado crudo a una temperatura en el rango de 20 a 180°C durante de 0,1 a 24 horas con una atmósfera gaseosa conteniendo ácido,

c) posterior calentamiento durante de 0,1 a 12 horas a una temperatura en el rango de 250 a 600 °C y

d) posterior sinterizado del cuerpo moldeado crudo sin ligante así obtenido .

15 Para el conformado mediante moldeo por inyección se pueden emplear las máquinas corrientes de moldeo por inyección de tornillo sinfín y pistón. El conformado se lleva a cabo generalmente a temperaturas de 175 a 200 °C y presiones de 3 .000 a20 .000 kPa en formas, que tengan una temperatura de 60 a 120°C.

La extrusión para obtenerse tubos, barras y perfiles se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de 170 a 200°C.

20 Para eliminar el ligante se tratan los cuerpos moldeados crudos obtenidos tras el conformado con una atmósfera gaseosa conteniendo ácido. Los procedimientos correspondientes se describen, por ejemplo, en la DE-A 39 29 869 y DEA 40 00 278. Este tratamiento se lleva a cabo conforme a la invención preferentemente a temperaturas en el rango de 20 a 180°C a lo largo de un período de tiempo de preferentemente 0,1 a 24 horas, muy preferentemente de 0,5 a 12 horas.

25 Ácidos apropiados para el tratamiento en esta primera etapa del procedimiento conforme a la invención son, por ejemplo, los ácidos inorgánicos, ya gaseosos a temperatura ambiente, aunque al menos evaporables a la temperatura de tratamiento. Ejemplos son los ácidos hidrohlogenados y nítrico. Ácidos orgánicos apropiados son aquellos que, a presión normal, tengan una temperatura de fusión de menos de 130°C, como los ácidos fórmico, acético, oxálico o trifluoracético y sus mezclas.

Además, se pueden utilizar como ácido BF_3 y sus aductos en éteres inorgánicos. La duración de tratamiento necesaria depende tanto de la temperatura de tratamiento y de la concentración del ácido en la atmósfera de tratamiento como también del tamaño del cuerpo moldeado.

30 Si se usara un gas de soporte, éste se guiaría en general previamente a través del ácido y se cargaría con éste. El gas de soporte así cargado se lleva entonces a la temperatura de tratamiento, que será convenientemente mayor que la temperatura de carga, para evitar una condensación del ácido. El ácido se añade preferentemente al gas de soporte por medio de un dispositivo dosificador y la mezcla se calienta hasta que el ácido no pueda condensarse más.

35 El tratamiento ácido se realiza preferentemente hasta que se extraiga una proporción en polioximetileno del ligante de por lo menos un 80% en peso, preferentemente de por lo menos el 90% en peso. Esto se puede comprobar por ejemplo, mediante la reducción del peso. A continuación se calienta el producto así obtenido preferentemente durante de 0,1 a 12, de manera especialmente preferente de 0,3 a 6 horas a una temperatura de preferentemente 250 a 700°C, de manera especialmente preferente de 250 a 600 °C, para eliminar totalmente los residuos de ligante
40 existentes.

El producto así liberado de ligante puede transformarse de manera habitual mediante sinterizado en los cuerpos moldeados deseados, particularmente cuerpos moldeados metálicos o cerámicos.

45 Las masas termoplásticas conformes a la invención tienen, además de la liberación de ligante sin residuos, alta fluidez y alta capacidad de carga con los polvos A) Además de la ventaja de que los cuerpos moldeados crudos y/o cuerpos moldeados metálicos o cerámicos elaborados a partir de ellas y/o también para grandes espesores de pared, están libres de grietas y poros. Existe además la ventaja de que la eliminación del ligante puede realizarse en dos etapas. Primero se extrae el polioximetileno a temperaturas relativamente bajas mediante descomposición hidrolítica, permaneciendo la mayor parte del sistema polimérico B2). Los productos posteriormente obtenidos

(cuerpo marrón) son relativamente estables y se pueden manipular o transportar sin problemas. La eliminación del resto del sistema polimérico B2) puede realizarse entonces a altas temperaturas.

La invención se describe a continuación más a fondo con los ejemplos, en los que para las masas termoplásticas se emplearan diferentes ligantes conteniendo polioximetileno.

5 **Ejemplo 1**

La masa 1 B tuvo la siguiente composición:

56,7% en volumen de una mezcla de un 92% en peso de polvo de carbonilo de hierro y un 8% en peso de polvo de carbonilo de níquel

10 43,3% en volumen de ligante, conteniendo un 79,7% en peso de polioximetileno con un 2% molar de 1,3-dioxepán; un 4,4% en peso de polietileno y un 15,9% en peso de poli-1,3-dioxepán.

Ejemplo 2

La segunda masa 2B tuvo la siguiente composición:

56,7% en volumen de una mezcla de un 92% en peso de polvo de carbonilo de hierro y un 8% en peso de polvo de carbonilo de níquel

15 43,3% en volumen de ligante conteniendo un 75,3% en peso de polioximetileno con un 2% molar de 1,3-dioxepán; un 8,4% en peso de polietileno y un 16,3% en peso de polidioxolán.

Ejemplo 3

La tercera masa 3B tuvo la siguiente composición:

20 56,7% en volumen de una mezcla del 92% en peso de polvo de carbonilo de hierro y el 8% en peso de polvo de carbonilo de níquel

43,3% en volumen de ligante conteniendo un 70,0% en peso de polioximetileno con un 2% molar de 1,3-dioxepán; un 10,0% en peso de polietileno y un 20,0% en peso de poli-1,3-dioxepán

Ejemplo 4

La cuarta masa 4B tuvo la siguiente composición:

25 57,5% en volumen de una mezcla de 92% en peso polvo de carbonilo de hierro y 8% en peso polvo de carbonilo de níquel

42,5% en volumen ligante conteniendo un 67,1% en peso de polioximetileno con un 2% molar de 1,3-dioxepán; un 7,5% en peso de polietileno y un 25,4% en peso de poli-1,3-dioxepán.

Ejemplo 5 (ejemplo comparativo)

30 La quinta masa 5B tuvo la siguiente composición:

56,2% en volumen de una mezcla de 92% en peso polvo de carbonilo de hierro y 8% en peso polvo de carbonilo de níquel

43,8% en volumen ligante conteniendo un 89,9% en peso polioximetileno con un 2% molar de 1,3-dioxepán y un 10,1% en peso de polietileno.

35 **Ejemplo 6 (ejemplo comparativo)**

La sexta masa 6B tuvo la siguiente composición:

56,2% en volumen de una mezcla del 92% en peso polvo de carbonilo de hierro y el 8% en peso polvo de carbonilo de níquel

43,8% en volumen ligante conteniendo un 92,6% en peso de polioximetileno con un 2% molar de 1,3-dioxepán; un 5,1% en peso de polietileno y un 2,3% en peso de politretrahidrofurano.

Ejemplo 7 (ejemplo comparativo)

La séptima masa 7B tuvo la siguiente composición:

5 56,2% en volumen de una mezcla del 92% en peso polvo de carbonilo de hierro y el 8% en peso de polvo de carbonilo de níquel

43,8% en volumen ligante conteniendo un 80% en peso de polioximetileno con un 2% molar de 1,3-dioxepán y un 20% en peso de poli-1,3- dioxepán.

10 La elaboración de las formulaciones 1 a 7 se llevó a cabo en una extrusora de doble árbol con 30 mm de diámetro de árbol y un número de revoluciones del árbol de 70 rpm . Aprox. 5,6 kg/h de la preparación de ligante fundida a 180 °C se dosificaron en la extrusora. En una segunda extrusora embridada lateralmente a esta extrusora, provista de un espiral de avance para el polvo, se dosificaron 40 kg/h del polvo de hierro-/níquel y se calentaron hasta el final de la etapa de desarrollo a 170°C.

15 Al final de la etapa de desarrollo se mezcló el polvo metálico con el ligante polimérico, se cortó la mezcla, se homogenizó y se prensó como cordones mediante inyectoros. Los cordones se enfriaron en una corriente de aire y se granularon. Los granulados así obtenidos contenían aprox . un 56% en volumen de una mezcla del 92% en peso de polvo de carbonilo de hierro y el 8% en peso de polvo de carbonilo de níquel .

Estudio de la fluidez

20 Para facilitar una comparación lo más cercana posible a la práctica de la fluidez y por tanto, de la procesabilidad de las masas termoplásticas conformes a la invención, se analizó una parte de las masas citadas con una llamada espiral de fluencia. Se trata además de una herramienta con una vía de fluencia en espiral. Esta herramienta de moldeo por inyección se acopló a una máquina de moldeo por inyección comercial corriente (Engel cc 90) en condiciones estándar. La herramienta se temperó además a una temperatura T de 132°C (T < la temperatura de fusión de ligante) y las condiciones de inyección como la temperatura del cilindro y del inyector, tiempo de
 25 plastificado, velocidad de inyección y temperatura de la herramienta se mantuvieron constantes, para poder determinar la ruta del material cubierta en idénticas condiciones Esta ruta cubierta (en cm) es, por consiguiente, un examen cercano a la realidad para la fluidez del material en condiciones de producción. Al final de la espiral de fluencia hay, dependiendo de la composición, una separación más o menos fuertemente acentuada de fenómenos de mezclado. Se consultó la longitud y acentuación de esta separación de los fenómenos de mezclado como medida
 30 cualitativa de la descripción de la separación de la tendencia al mezclado de las masas de moldeo. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	composición ligante	ruta de fluencia [cm]	Separación de mezclas
1	POM (2% molar de 1,3-dioxepán); PE; 1,3-polidioxepán	25	débil
2	POM (2% molar de 1,3-dioxepán); PE; 1,3-polidioxolán	24	débil
3	POM (2% molar de 1,3-dioxepán); PE; 1,3-polidioxepán	27	débil
4	POM (2% molar de 1,3-dioxepán); PE; 1,3-polidioxepán	27	débil
5	POM (2% molar de 1,3-dioxepán); PE;	18	muy fuerte
6	POM (2% molar de 1,3-dioxepán), PE; PTHF	22	fuerte
7	POM (2% molar de 1,3-dioxepán); 1,3-polidioxepán	23	fuerte

Los resultados demuestran, que la ruta de fluencia en las masas de moldeo a base de POM-polietileno-polidioxepán y POM- polietileno-polidioxolán frente a los ejemplos comparativos mejora claramente; aparte de esto, se reduce la tendencia a la separación de mezclas.

Ensayos de inyección en piezas reales

5 Con las masas termoplásticas conformes a la invención podía obtenerse también, en condiciones similares a las de producción en piezas reales una clara mejora de la procesabilidad en el moldeo por inyección. Particularmente se estudió un amplio rango de procesos: la temperatura de la herramienta puede seleccionarse especialmente en un amplio intervalo de temperaturas. Las separaciones de mezclas como las que pueden observarse a menudo, particularmente en las proximidades de la soldadura, surgen con las masas de moldeo de los ejemplos 1 a 4
10 claramente menos que en los ejemplos comparativos 5 a 7 . Mientras que con las masas de moldeo de los ejemplos comparativos se observaron en partes críticas de vez en cuando grietas tensionales, las piezas moldeadas de las masas de los Ejemplos 1 a 4 estaban, en cada caso, libres de grietas.

Estudio de la rugosidad superficial

15 Las separaciones de las mezclas conducen, tras la eliminación del ligantes y del sinterizado, a rugosidades superficiales, que hacen necesario particularmente en las partes visibles, por ejemplo, en los artículos de consumo, un complejo mecanizado ulterior mediante pulido. A partir de las masas de moldeo citadas anteriormente conformes a los Ejemplos 1 a 7 se inyectaron plaquitas y éstas se liberaron, a continuación, de ligante y se sinterizaron . Posteriormente se determinó, en una zona de 8 x 13 mm en las proximidades de la soldadura, la máxima altura del perfil de rugosidad R_z conforme a la DIN EN ISO 4287. Los valores medios de R_z - se muestran en la Tabla 2.

20 Tabla 2

Ejemplo	composición ligante	R_z (μm)
1	POM (2% molar de 1,3-dioxepán); PE; 1,3-polidioxepán	2,2
2	POM (2% molar de 1,3-dioxepán); PE; 1,3-polidioxolán	2,0
3	POM (2% molar de 1,3-dioxepán); PE; 1,3-polidioxolán	2,3
4	POM (2% molar de 1,3-dioxepán); PE; 1,3-polidioxepán	2,4
5	POM (2% molar de 1,3-dioxepán); PE;	3,5
6	POM (2% molar de 1,3-dioxepán), polietileno, PTHF	3,2
7	POM (2% molar de 1,3-dioxepán); 1,3-polidioxepán	3,7

25 Conforme a la experiencia los valores de $R_z \leq 2,5 \mu\text{m}$ son un índice por esto/a cambio/teniendo en cuenta que, a partir del componente sinterizado, con muy bajo esfuerzo de pulido, puede obtenerse un producto cualitativamente de alto valor con superficie muy lisa, que, por ejemplo, .satisfaga las exigencias en muchos artículos de consumo. Las masas de moldeo de los ejemplos 1 a 4 tienen valores de $R_z \leq 2,5 \mu\text{m}$ y brindan, por tanto, una considerable ventaja en la fabricación de piezas con mayor calidad superficial.

Estudio de la velocidad de liberación del ligante y de la estabilidad de forma en la eliminación del ligante

30 Un importante requisito de la fórmula mejorada fue el aseguramiento de una alta velocidad de liberación del ligante, así como la estabilidad de forma durante la eliminación del ligante. Para evaluar la conducta durante la eliminación del ligante se elaboraron plaquitas con 48 mm de longitud, 15 mm de ancho y 6 mm de grosor y se alojaron en un horno de liberación del ligante sobre, en cada caso, 2 rodillos, de forma que la distancia fuera de 42 mm. El horno se calentó primero a 110 °C y se lavó durante 30 min c on 500 l/h de nitrógeno. Entonces se añadieron, manteniendo el lavado con N_2 , 30 ml/h de ácido nítrico al 98%. La alimentación de ácido se mantuvo derecho durante 2,5 h. a continuación, se lavó el horno durante 45 min con 500 l/h de nitrógeno y se enfrió a temperatura ambiente.
35 Rompiendo las piezas y peritación óptica se comprobó que todas las muestras de los ejemplos 1 a7 estaban completamente libres de ligante. Las fórmulas conformes a la invención de los ejemplos 1 a 4 no tienen, por

5 consiguiendo, ningún efecto perjudicial en lo que a la velocidad de liberación del ligante se refiere. Para valorar la estabilidad de forma se estudió la flexión de las muestras. En las plaquitas elaboradas según las fórmulas conformes a los ejemplos 1 a 6 no pudo constatarse ninguna flexión medible; las plaquitas conformes al ejemplo 7 estaban rotas por su propio peso. Esto significa, que las fórmulas conformes a la invención son al menos tan estables en forma durante la eliminación del ligante que las fórmulas de los ejemplos comparativos 5 y 6 y claramente más que en el ejemplo comparativo 7.

Estudio de la resistencia al enverdecimiento y al amarronado

10 La resistencia de las piezas tras el moldeo por inyección (resistencia al enverdecimiento) y tras la eliminación del ligante (resistencia al amarronado) tiene gran importancia para el tratamiento ulterior de las piezas de MIM: las altas resistencias al enverdecimiento y al amarronado son un índice de que las piezas pueden manipularse sin problema en los demás pasos del proceso sin además romperse. Para determinar la resistencia al enverdecimiento y al amarronado se inyectaron varillas de flexión con las dimensiones 65 x 7 x 5 mm y se sometieron a un examen de la flexión en 4 puntos en base a la DIN EN 843 (Parte 1). Para determinar la resistencia al amarronado se eliminó anteriormente el ligante de las varillas de flexión catalíticamente. Los resultados se reúnen en la siguiente Tabla 3:

15 Tabla 3

Ejemplo	composición ligante	resistencia al enverdecimiento (MPa)	resistencia al amarronado (Mpa)
1	POM (2% molar de 1,3-dioxepán); PE; 1,3-polidioxepán	18,2	5,6
2	POM (2% molar de 1,3-dioxepán); PE; 1,3-polidioxolán	16,6	5,3
3	POM (2% molar de 1,3-dioxepán); PE; 1,3-polidioxolán	16,5	5,0
4	POM (2% molar de 1,3-dioxepán); PE; 1,3-polidioxepán	16,4	5,1
5	POM (2% molar de 1,3-dioxepán); PE;	22,6	4,8
6	POM (2% molar de 1,3-dioxepán), polietileno, PTHF	7,4	4,0
7	POM (2% molar de 1,3-dioxepán); 1,3-polidioxepán	6,5	1,2

Los resultados demuestran que la resistencia al enverdecimiento se reduce en todos los casos ligeramente añadiendo polidioxepán o polidioxolán (Ejemplos 1 a 4). La resistencia al enverdecimiento es incluso claramente mejor que en los ejemplos comparativos 6 y 7. La resistencia al amarronado se mejora incluso aproximadamente.

REIVINDICACIONES

1. Ligante B) para metales o aleaciones metálicas en polvo o sus mezclas, que contiene
- B₁) del 50 al 96% en peso de uno o varios homo- o -copolímeros de polioximetileno;
- B₂) del 2 al 35% en peso de una o varias poliolefinas;
- 5 B₃) del 2 al 40% en peso de poli-1,3-dioxepán o poli-1,3-dioxolán o sus mezclas,
- valiendo la suma de las fracciones en peso de los componentes B₁, B₂ y B₃ el 100% .
2. Ligante acorde a la reivindicación 1, **caracterizado porque** la mezcla contiene del 70 al 85% en peso del componente B₁), del 4 al 15% en peso del componente B₂), y del 10 al 26% en peso del componente B₃), alcanzando la suma de las fracciones en peso de los componentes B₁, B₂ y B₃ el 100%.
- 10 3. Ligante según al menos una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** como componente B₁) hay contenido un copolímero de polioximetileno con del 0,01 al 20% molar de 1,3-dioxepán o 1,3-dioxolán como comonomero; como componente B₂), polietileno y como componente B₃), poli-1,3-dioxepán o poli-1,3-dioxolán.
4. Masas termoplásticas para la elaboración de cuerpos moldeados metálicos, que contengan
- 15 A) del 40 al 70% en volumen de un metal en polvo sinterizable o de una aleación metálica en polvo sinterizable o sus mezclas,
- B) del 30 al 60% en volumen de una mezcla de
- B₁) del 50 al 96% en peso de uno o varios homo- o copolímeros de polioximetileno;
- B₂) del 2 al 35% en peso de una o varias poliolefinas;
- 20 B₃) del 2 al 40% en peso de poli-1,3-dioxepán o poli-1,3-dioxolán o sus mezclas como ligante, alcanzando la suma de las fracciones en peso de los componentes B₁, B₂ y B₃ el 100%, y
- C) del 0 al 5% en volumen de un dispersante.
5. Masas termoplásticas acordes a la reivindicación 4, **caracterizadas porque** el componente B) contiene del 70 al 85% en peso del componente B₁), del 4 al 15% en peso del componente B₂), y del 10 al 26% en peso del componente B₃), alcanzando la suma de las fracciones en peso de los componentes B₁, B₂ y B₃ el 100%.
- 25 6. Masas termoplásticas según al menos una de las reivindicaciones 4 ó 5, **caracterizadas por** contener como componente B₁) un copolímero de polioximetileno con del 0,01 al 20% molar de 1,3-dioxepán como comonomero; como componente B₂) polietileno y como componente B₃) poli-1,3-dioxepán o poli-1,3-dioxolán.
7. Empleo de las masas termoplásticas, definidas conforme a una de las reivindicaciones 4 a 6 para la elaboración de cuerpos moldeados metálicos.
- 30 8. Cuerpos moldeados metálicos, elaborados a partir de masas termoplásticas, definidas conforme a una de las reivindicaciones 4 a 6.
9. procedimiento para la elaboración de una masa termoplástica, que contenga como componentes esenciales
- A) del 40 al 70% en volumen de un metal en polvo sinterizable o de una aleación metálica en polvo sinterizable o sus mezclas,
- 35 B) del 30 al 60% en volumen de una mezcla de
- B₁) del 50 al 96% en peso de uno o varios homo- o copolímeros de polioximetileno;
- B₂) del 2 al 35% en peso de una o varias poliolefinas;

B₃) del 2 al 40% en peso de poli-1,3-dioxepán o poli-1,3-dioxolán o sus mezclas como ligante, alcanzando la suma de las fracciones en peso de los componentes B₁, B₂ y B₃ el 100%, y

C) del 0 al 5% en volumen de un dispersante,

caracterizado porque

- 5 a₁) se funde el componente B) a temperaturas de 150 a 220 °C y, a continuación,
- b₁) se dosifica el componente A), eventualmente junto con el componente C), a temperaturas en el mismo rango que en el paso a₁) a la corriente fundida del componente B) o
- a₂) se funden los componentes B) y C) en presencia del componente A) a temperaturas de 150 a 220 °C.
- 10 **10.** procedimiento para la elaboración de cuerpos moldeados a partir de una masa termoplástica, definida conforme a una de las reivindicaciones 4 a 6, mediante
- a) conformado de la masa termoplástica mediante moldeo por inyección, extrusión o prensado para obtenerse un cuerpo moldeado crudo,
- b) eliminación del ligante mediante tratamiento del cuerpo moldeado crudo a una temperatura en el rango de 20 a 180 °C durante de 0,1 a 24 horas con una atmósfera gaseosa conteniendo ácido,
- 15 c) posterior calentamiento durante de 0,1 a 12 horas a una temperatura en el rango de 250 a 600 °C y
- d) posterior sinterizado del cuerpo moldeado crudo sin ligante así obtenido.