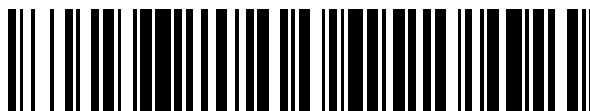


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 560**

51 Int. Cl.:

**B22F 3/10** (2006.01)

**C04B 35/634** (2006.01)

**C08L 59/00** (2006.01)

**B22F 3/00** (2006.01)

**C04B 35/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.09.2012 PCT/IB2012/054603**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.03.2013 WO13035059**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2012 E 12829611 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2753443**

54 Título: **Aglutinantes y procedimientos para la fabricación de cuerpos moldeados metálicos o cerámicos en moldeo por inyección de polvo**

30 Prioridad:

**07.09.2011 EP 11180380**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**16.03.2018**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**TER MAAT, JOHAN;  
BLÖMACHER, MARTIN;  
WOHLFROMM, HANS;  
NOHE, MARIO y  
LOOS, ROBERT**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 659 560 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

Aglutinantes y procedimientos para la fabricación de cuerpos moldeados metálicos o cerámicos en moldeo por inyección de polvo

- 5 La presente invención se refiere a aglutinantes para metales en forma de polvo o aleaciones de metales en forma de polvo o cerámicas en forma de polvo y a estas masas termoplásticas que contienen aglutinantes para la fabricación de cuerpos moldeados metálicos o cerámicos, a su uso y a procedimientos para la fabricación de cuerpos moldeados hechos de las mismas.
- 10 Los cuerpos moldeados metálicos o cerámicos pueden prepararse mediante moldeo por inyección, extrusión o compactación de masas termoplásticas que presentan un aglutinante orgánico, además de los polvos de metal y/o los polvos de cerámica. Son masas poliméricas moldeadas, orgánicas, con alta cantidad de relleno.
- Después de moldear la masa termoplástica para formar un producto comprimido, no sinterizado ("parte verde"), el aglutinante orgánico se retira parcialmente en un procedimiento primario de desaglutinación y la parte verde (= parte marrón), desaglutinada, obtenida es tratada adicionalmente.
- 15 El producto comprimido, no sinterizado contiene además componente aglutinante que no se elimina en el procedimiento de desaglutinación primario. Este aglutinante residual debe unir las partículas de polvo en la pieza moldeada y se saca habitualmente mediante descomposición térmica.
- El producto comprimido, sin sinterizar aún (parte marrón o parte blanca), completamente desaglutinado que se ha obtenido, se sinteriza ahora. Con frecuencia, pero no siempre, la descomposición térmica del aglutinante residual se integra al ciclo de sinterización.
- 20 Los primeros aglutinantes para el procedimiento de moldeo por inyección se basaban en términos generales en mezclas de polietileno o polipropileno y cera. En este caso, la pieza moldeada primero se libera de la cera mediante fundición y el aglutinante residual se calcina mediante una pirólisis lenta. Para la fundición, las piezas moldeadas (partes verdes) tienen que almacenarse en un lecho de polvo porque la resistencia mecánica en verde prácticamente no se da debido a la fundición. Sistemas aglutinantes posteriores prescinden de la fundición para la desaglutinación térmica porque incrustar las piezas verdes en el polvo es complejo y desenterrarlas a continuación consume demasiado tiempo.
- 25 Habitualmente, un sistema aglutinante mejorado para la desaglutinación térmica completa se compone de varios componentes, por ejemplo, de polioximetileno (POM), polipropileno, ceras y resinas, tal como se describe en la publicación DE 199 25 197. Estos componentes se liberan sucesivamente de los cuerpos moldeados al calentar a diferentes temperaturas de manera que el componente aglutinante menor todavía está presente hasta al menos 400 °C y puede considerarse como aglutinante residual. Una desaglutinación puramente térmica dura 1 a 3 días y, por lo tanto, es extremadamente lenta.
- 30 Otro procedimiento mejorado es la desaglutinación de solvente en la cual se emplean sistemas aglutinantes que contienen componentes aglutinantes de diferente solubilidad. Para la desaglutinación de la parte verde, primero se elimina un componente aglutinante mediante extracción del disolvente, después de lo cual, de la pieza moldeada se elimina a su vez el componente aglutinante residual restante, insoluble o muy poco soluble en el disolvente mediante una descomposición térmica lenta (por ejemplo, las publicaciones US 4,197,118 o EP 501 602). En este caso, se atraviesa a grandes pasos el intervalo de fusión del aglutinante residual y, debido a esto, es inevitable una deformación plástica de la pieza moldeada de polvo.
- 35 La publicación WO 2011/016718 A1 describe un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados metálicos o cerámicos en el cual a partir de un polvo sinterizado metálico o cerámico con una mezcla de aglutinantes compuesta de un polímero como, por ejemplo, polioximetileno (POM o también poliacetales) y un disolvente no polimérico para el polímero (masa molecular < 300 g/mol, punto de fusión > temperatura ambiente) se forma una masa de moldeo. El aglutinante contiene preferiblemente en cada caso al menos 5 % en peso del polímero y del disolvente no polimérico. El disolvente no polimérico se evapora (por ejemplo, a 69 hasta 130 °C) o puede eliminarse de la masa de moldeo o diluirse con otro disolvente. El polímero restante se elimina mediante una desaglutinación térmica, preferiblemente por encima de 200 °C. En los ejemplos con un polvo metálico se divulga POM como componente aglutinante además de caprolactama (participación en peso 50:50) en una desaglutinación térmica de dos etapas con una evaporación a 69 hasta 130 °C y una desaglutinación térmica  $\geq 240$  °C.
- 40 La desventaja de este procedimiento es que se evapora el disolvente no polimérico al mezclar dichos aglutinantes con el polvo sinterizado y durante el tratamiento en la máquina de moldeo por inyección. El componente de bajo peso molecular es exudado en la superficie de la parte verde y contamina el molde de inyección. Además, la densidad mecánica en verde se reduce ostensiblemente.
- 45
- 50

Se describe una eliminación completamente térmica del aglutinante, incluso con aglutinantes de polioximetileno, en el ejemplo de polvos cerámicos a temperaturas de 160 a 220 °C en presencia de aire o a 300 a 360 °C en presencia de nitrógeno (US 5,080,846 A y WO 91/07364 A1).

5 Y. Kankawa (Journal of the Japan Society of Powder Metallurgy 43/7 (1996) 840-845 informa sobre estudios de una desaglutinación térmica al aire de un polvo metálico (SUS316L) con poliacetil, entre otros, como componente aglutinante a 300 a 320 °C.

10 Tal como ha sido expuesto previamente, la eliminación puramente térmica de aglutinante es muy lenta y con mucha frecuencia se presenta una deformación de las piezas moldeadas puesto que las temperaturas en el caso de la desaglutinación térmica (> 200 °C) de las masas metálicas moldeadas se encuentran en un intervalo de temperatura muy por encima del intervalo de fusión de poliacetil (160 a 170 °C).

Además, la desaglutinación térmica en una atmósfera que contiene oxígeno, al usar polvos metálicos, representa un problema en contraste con los polvos cerámicos, porque la superficie del polvo en general se oxida durante la operación y, por lo tanto, se perjudica la calidad y la integridad de la pieza moldeada sinterizada.

15 Otro procedimiento para la desaglutinación de la parte verde según el estado de la técnica se basa en una desaglutinación catalítica por medio del tratamiento de la parte verde en una atmósfera gaseosa que contiene ácido, a temperatura elevada. Las masas para la desaglutinación catalítica resultan con aún menos aglutinante residual. En términos generales, el contenido de aglutinante residual se encuentra alrededor de 10 %, el resto se compone habitualmente de poliacetil.

20 La publicación EP-A 0 413 231 divulga, por ejemplo, un procedimiento para la fabricación de una pieza moldeada sinterizada en el cual se moldea una mezcla de un polvo inorgánico que puede sinterizarse y polioximetileno como aglutinante para obtener una parte verde y el aglutinante puede eliminarse mediante tratamiento de la parte verde en una atmósfera gaseosa, que contiene ácido, por ejemplo, trifluoruro de boro o HNO<sub>3</sub>. A continuación, la parte verde tratada de esta manera es sinterizada. Ejemplos de polvos que pueden sinterizarse son tanto los polvos cerámicos de óxidos tales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como también polvos cerámicos que no son óxidos, tales como SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, y polvos metálicos.

25 La publicación JP 2002 069145 A describe copolímeros de poliacetil que contienen unidades estructurales de trioxano (A), un compuesto (b1) que contiene grupos hidroxilo y grupos carboxilo o una lactona (b2) como componente (B) y un éter cíclico (C). Los copolímeros se emplean como adhesivos para soldar las placas metálicas.

30 Con una fase aglutinante que se compone exclusivamente de POM, en la práctica, no obstante, no se obtienen resultados satisfactorios ya que la resistencia de la parte marrón es completamente insuficiente y las densidades de las piezas sinterizadas son demasiado bajas.

35 Para cuerpos moldeados cerámicos, la publicación EP-A 0 444 475 describe masas aglutinantes adecuadas que además de polioximetileno contienen, como polímero soluble adicional, poli-1,3-dioxolano, poli-1,3-dioxano o poli-1,3-dioxepano o, como polímero dispersable en polioximetileno, poliuretanos alifáticos, poliepoxis alifáticos, poli(óxidos de alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), poliamidas alifáticas o poliacrilatos o sus mezclas.

40 En las publicaciones EP 0 465 940 A1 y DE 100 19 447 A1 se describen masas termoplásticas de moldeo para la fabricación de cuerpos metálicos de moldeo, las cuales contienen en calidad de aglutinante, además de un metal pulverulento capaz de sinterizarse o de una aleación de metales pulverulenta, una mezcla de homopolímeros o copolímeros de polioximetileno y un polímero inmiscible con estos. Como polímero adicional se toman en consideración poliolefinas, principalmente polietileno y polipropileno, así como también polímeros de acrilatos tales como PMMA (EP 0 465 940 A1). La publicación DE 100 19 447 A1 describe aglutinantes para polvos de materiales inorgánicos para la fabricación de cuerpos moldeados metálicos y cerámicos, en cuyo caso estos aglutinantes contienen una mezcla de homopolímeros o copolímeros de polioximetileno y un sistema polimérico hecho de politetrahidrofurano y al menos un polímero de olefinas de C<sub>2-8</sub>, monómeros vinilo-aromáticos, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos alifáticos de C<sub>1-8</sub>, éteres de alquileo de C<sub>1-8</sub>-vinilo o (met) acrilatos de alquileo de C<sub>1-12</sub>.

45 La publicación WO 2008/006776 A1 describe aglutinantes para polvos de materiales inorgánicos para la fabricación de cuerpos moldeados metálicos, en cuyo caso estos aglutinantes son una mezcla de homopolímeros o copolímeros de polioximetileno y un sistema polimérico de olefinas de C<sub>2-8</sub> y poli-1,3-dioxepano o poli-1,3-dioxolano.

50 La desaglutinación de las partes verdes se efectúa usando sistemas aglutinantes de polioximetileno previamente mencionados de manera catalítica tratando la parte verde en una atmósfera gaseosa que contiene ácido, por ejemplo, de ácidos halohídricos, ácido fórmico o ácido nítrico a temperatura elevada. En tal caso, los homopolímeros o copolímeros de polioximetileno son despolimerizados sin residuos, seguido de una desaglutinación residual térmica del polímero restante. El intervalo de fusión del aglutinante residual también es atravesado a grandes pasos y de esta manera se hace inevitable una deformación de la pieza moldeada de polvo. El de aglutinante residual, después de la eliminación catalítica del aglutinante inicial, es en términos generales de aproximadamente 10 % y, por lo tanto, es más bajo que después de una desaglutinación por disolvente del aglutinante inicial en la cual la

fracción aglutinante residual es habitualmente de 30 a 70 %. Un bajo de aglutinante residual tiene la ventaja de que habitualmente se acentúa menos la deformación plástica de la pieza moldeada.

5 Una desaglutinación catalítica de las piezas moldeadas con ácido oxálico se describe en la publicación WO 94/25205. La desaglutinación catalítica con ácido oxálico es, sin embargo, ostensiblemente más lenta en comparación directa con HNO<sub>3</sub> y el ácido oxálico en forma sólida es problemático al dosificarse de modo que hasta ahora no se ha aplicado a nivel industrial.

10 La publicación US 2008/0075620 A1 describe una desaglutinación catalítica de una pieza moldeada, obtenida mediante moldeo por inyección de polvo, con ozono para eliminar poliéteres, polilactidas y/o policarbonatos alifáticos como primer componente aglutinante. Se prefieren componentes polietéricos a base de poliacetal. La fase de aglutinante puede contener además un segundo aglutinante con una temperatura de descomposición térmica más alta que el primer componente aglutinante, el cual se elimina en un paso posterior de desaglutinación. El segundo aglutinante es preferiblemente poliestireno y/o una poliolefina. La fracción del primer componente en la fase aglutinante es de 20 % en peso o más. Las mezclas de aglutinantes que contienen poliéteres o poliacetales y poliésteres no se describen con mayor detalle.

15 La publicación US 2008/0227906 A1 describe la desaglutinación catalítica de piezas moldeadas, obtenidas mediante moldeo por inyección de polvo, con un gas alcalino como, por ejemplo, amoníaco para eliminar un primer componente aglutinante que se basa preferiblemente en poliésteres y/o poliéteres alifáticos. Se prefieren poliésteres, principalmente policarbonatos y polihidroxiácidos tales como poliglicólido y polilactida. La fase de aglutinante puede contener un segundo aglutinante que presenta una temperatura más alta de descomposición que el primer aglutinante y se elimina en un paso posterior de desaglutinación a temperatura más alta. El segundo aglutinante (residual) es preferiblemente poliestireno y/o una poliolefina. La fracción del aglutinante inicial en la fase aglutinante es de 20 % en peso o más. No se describen detalladamente las mezclas de aglutinantes que contienen poliéteres y poliésteres.

25 Otro procedimiento de desaglutinación para eliminar policarbonatos con un gas alcalino se describe en la publicación US 2008/0226489 A1.

El aglutinante residual se elimina según el estado de la técnica sin excepción mediante descomposición térmica. La temperatura que se necesita para eliminar el aglutinante residual de la pieza moldeada depende del polímero seleccionado y de la selección del gas protector del horno y habitualmente se encuentra en el intervalo de temperaturas de 300 a 600 °C, principalmente de 400 a 500 °C.

30 La desaglutinación residual puede tener lugar por separado en un horno expresamente instalado para esto, principalmente si el contenido de aglutinante residual es de 30 % en peso o más. Esto tiene la ventaja de que el horno de sinterización no puede contaminarse con sustancias orgánicas pirolizadas que se acumulan preferiblemente en los sitios más fríos y tienen que eliminarse regularmente mediante operaciones de purificación. Además, sin pirólisis del aglutinante residual en el horno de sinterización es posible un calentamiento más rápido y, por lo tanto, un tiempo de ciclo más breve y una capacidad superior del equipo de sinterización.

35 El productor de elementos de construcción tiene que establecer ahora, ya a una etapa muy temprana, cuáles procedimientos de desaglutinación primarios quiere usar; la cuestión del sistema surge inmediatamente. Por consiguiente, hay productores que emplean la desaglutinación catalítica y eliminan el aglutinante residual en hornos de sinterización. Además, hay productores que prefieren una desaglutinación por disolvente con pirólisis subsiguiente del aglutinante residual en un horno de calcinación antes de la sinterización final y, además, aquellos que después de una desaglutinación por disolvente sacan el aglutinante residual en la parte marrón.

40 Las partículas listas para uso para la desaglutinación catalítica se encuentran disponibles en el mercado. Los extractores de una desaglutinación por disolvente por lo regular se reintegran y elaboran sus partículas incluso a partir de polvos comprados adicionalmente y de componentes aglutinantes; sin embargo, también existen ya en el mercado las primeras partículas listas para usar para desaglutinación mediante solvente.

45 La selección del sistema tiene implícita la desventaja de que un extractor reintegrado de un equipo de desaglutinación por disolvente no puede llevar las masas de piezas moldeadas disponibles comercialmente, que tienen una gran selección de diversas aleaciones metálicas y también de cerámicas tales como las partículas que se proporcionan para la desaglutinación catalítica, a la fase de producción o solamente con un esfuerzo financiero considerable.

50 El productor reintegrado tiene, por lo tanto, la elección entre un desarrollo de productos propio, intenso en costes y la inversión en nuevos equipos adicionales de desaglutinación, o tiene que restringirse de manera inflexible a una gama de productos más pequeña.

55 Por lo tanto, el objetivo consiste en desarrollar un aglutinante mejorado para la fabricación de cuerpos moldeados metálicos o cerámicos, el cual puede emplearse de manera universal y flexible y, por lo tanto, hace posible la elección libre de procedimientos para eliminar aglutinantes.

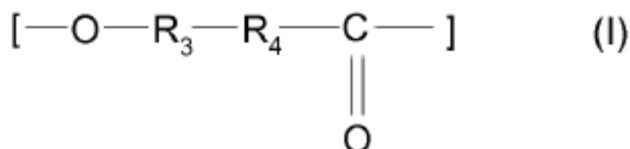
Es objeto de la invención un aglutinante B para la fabricación de cuerpos moldeados cerámicos o metálicos que contiene

B<sub>1</sub>) 40 a 95 % en peso de al menos un homopolímero o copolímero de polioximetileno;

5 B<sub>2</sub>) 2 a 60 % en peso de al menos un poliéter seleccionados de poli-1,3-dioxolano, poli-1,3-dioxano, poli-1,3-dioxepano, politetrahydrofurano, poli-p-dioxanona y sus copolímeros,

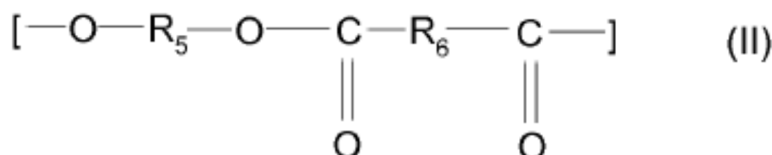
B<sub>3</sub>) 2 a 15 % en peso de al menos un poliéster alifático seleccionado de:

polihidroxicarbonatos que contienen unidades estructurales de la fórmula (I)



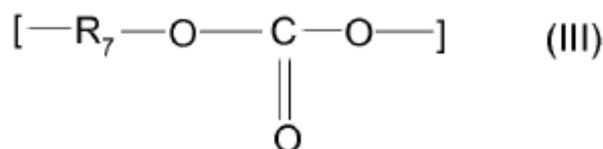
10 en la cual R<sub>3</sub> significa la agrupación  $-(\text{CH})_y(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$ , donde x es un número entero de 0 a 2 e y es un número entero de 0 a 1, y R<sub>4</sub> significa la agrupación  $(-\text{CH}_2-)_z$ , donde z es un número entero de 1 a 5;

policondensados que contienen unidades estructurales de la fórmula (II)



en la cual R<sub>5</sub> significa la agrupación  $(-\text{CH}_2-)_m$ , donde m es un número entero de 2 a 4, y R<sub>6</sub> significa la agrupación  $(-\text{CH}_2-)_n$ , donde n es un número entero de 2 a 4;

15 polialquilenocarbonatos que contienen unidades estructurales de la fórmula general (III)



en la cual R<sub>7</sub> significa un residuo de alquileo de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);

así como sus estereoisómeros y copolímeros,

en cuyo caso la suma de los componentes B<sub>1</sub>), B<sub>2</sub>) y B<sub>3</sub>) da como resultado 100 % en peso.

20 La fracción del componente B<sub>1</sub>) es preferiblemente de 50 a 90 % en peso, de modo particularmente preferido de 50 a 80 % en peso, respecto de la cantidad total del aglutinante B).

La fracción del componente B<sub>2</sub>) es preferiblemente de 5 a 50 % en peso, de modo particularmente preferido de 15 a 45 % en peso, respecto de la cantidad total del aglutinante B).

25 La fracción del componente B<sub>3</sub>) es preferiblemente de 3 a 12 % en peso, de modo particularmente preferido de 4 a 10 % en peso, respecto de la cantidad total del aglutinante B).

30 Los homopolímeros o copolímeros de polioximetileno (POM) del componente B<sub>1</sub>) son conocidos como tales y usuales en el comercio. Los homopolímeros se preparan habitualmente mediante polimerización de formaldehído o trioxano, preferiblemente en presencia de catalizadores adecuados. En el contexto de la invención, los copolímeros preferidos de polioximetileno contienen igualmente dioxano y otros formales cíclicos o lineales u otras fuentes de formaldehído como monómeros principales. La denominación monómeros principales debe expresar que la fracción de estos monómeros en la cantidad total de monómero, es decir la suma de monómeros principales y comonómeros, es mayor que la fracción de los comonómeros en la cantidad total de monómeros. En términos muy generales, los polímeros de POM de este tipo presentan al menos 50 % molar de unidades repetidas  $-\text{CH}_2\text{O}-$  en la cadena principal del polímero. Copolímeros de polioximetileno se describen en la publicación EP-A 0 446 708 (página 3,

renglón 39 a página 4, renglón 31). Los poliacetales se encuentran disponibles en el mercado, por ejemplo, de la compañía BASF bajo el nombre comercial Ultraform® y la compañía Ticona bajo el nombre comercial Hostaform®.

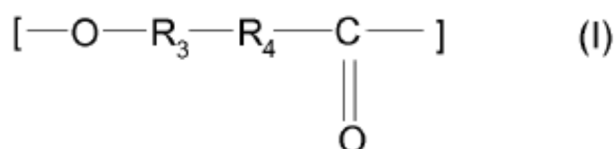
5 Como componente B2) adecuado se seleccionan poliéteres entre poli-1,3-dioxolano, poli-1,3-dioxano, poli-1,3-dioxepano, politetrahidrofurano, poli-p-dioxanona y sus copolímeros. El componente B2) puede descomponerse mediante catálisis ácida, al menos parcialmente. Los pesos moleculares medios (valor medio de peso) de los poliéteres B2) son preferiblemente de 600 a 100.000 g/mol, principalmente de 2000 a 60.000 g/mol.

Entre los poliéteres B2) previamente mencionados se prefieren poli-1,3-dioxolano, poli-1,3-dioxepano y politetrahidrofurano.

10 Productos correspondientes se encuentran disponibles en el comercio o pueden prepararse fácilmente. El politetrahidrofurano pueden adquirirse de la compañía BASF bajo el nombre comercial PolyTHF®; la poli-p-dioxanona se encuentra disponible en la compañía Evonik bajo el nombre comercial Resomer®.

15 Los procedimientos de fabricación correspondientes, principalmente de poliéteres a base de 1,3-dioxepano, 1,3-dioxano, así como 1,3-dioxolano, se realizan de manera similar como ya se han descrito para poliactal y son conocidos por el experto en la materia, de tal manera que aquí sobran indicaciones más detalladas. También pueden emplearse mezclas de diferentes poliéteres y/o de poliéteres de diferentes pesos moleculares.

Como componente B3) son adecuados en teoría todos los poliésteres alifáticos. Principalmente, son adecuados los polihidroxicanoatos que contienen unidades estructurales de la fórmula (I)



20 en la cual R<sub>3</sub> significa la agrupación  $-(\text{CH})_y(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$ , donde x es un número entero de 0 a 2 e y es un número entero de 0 a 1,

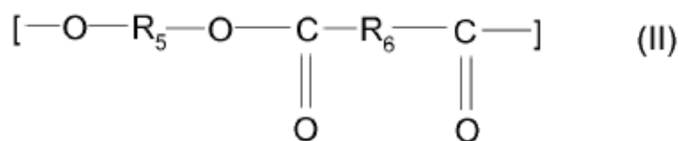
y R<sub>4</sub> significa la agrupación  $(-\text{CH}_2-)_z$ , donde z es un número entero de 1 a 5, así como sus mezclas, sus estereoisómeros y sus copolímeros.

Ejemplos de estos polihidroxicanoatos son poliglicólido, polilactida, poli-4-hidroxi-butanoato, poli-3-hidroxi-butanoato, poli-3-hidroxi-valerato, poli-3-hidroxi-hexanoato y policaprolactona.

25 Ejemplos de los copolímeros son copoliésteres de la (L, D)-polilactida o poliésteres de los hidroxibutanoatos previamente mencionados con 3-hidroxi-valerato o 3-hidroxi-hexanoato o copoliésteres de poliglicólido, polilactida o policaprolactona. El poliglicólido es ofrecido, por ejemplo, por la compañía Kureda bajo el nombre comercial Kuredux®; la polilactidas son ofrecidas en diferentes proporciones de L-D por la compañía Natureworks bajo el nombre comercial Ingeo®, los copolímeros más variados de glicólido, L- y D-lactida y caprolactona son ofrecidos por  
30 la compañía Evonik bajo el nombre comercial Resomer®. Las policaprolactonas se encuentran disponibles en la compañía Perstorp bajo el nombre comercial CAPA®.

35 Los poli-3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butiratos se conocen principalmente por la compañía Metabolix. Esto se venden principalmente bajo el nombre comercial Mirel®. Los poli-3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoatos son conocidos por la compañía P&G o Kaneka. Los poli-3-hidroxi-butiratos son vendidos, por ejemplo, por la compañía PHB Industrial bajo el nombre comercial Biocycle® y por la compañía Tianan bajo el nombre Enmat®.

Los poliésteres alifáticos bien adecuados son, además, los policondensados de ácidos dicarboxílicos y dioles que contienen unidades estructurales de la fórmula (II)

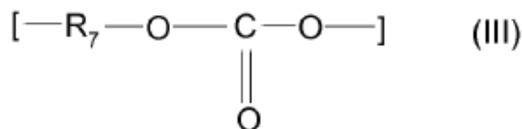


40 en la cual R<sub>5</sub> significa la agrupación  $(-\text{CH}_2-)_m$ , donde m es un número entero de 2 a 4, y R<sub>6</sub> significa la agrupación  $(-\text{CH}_2-)_n$ , donde n es un número entero de 2 a 4, así como sus mezclas y sus copolímeros.

Ejemplos de estos policondensados son poli(malonato de etileno) y poli(malonato de butileno), poli(succinato de etileno) y poli(succinato de butileno), poli(glutarato de etileno) y poli(glutarato de butileno), poli(adipato de etileno) poli(adipato de butileno).

- 5 Los poli(succinatos de butileno) y poli(succinatos-co-adipatos de butileno) son vendidos, por ejemplo, por la compañía Showa Denko bajo el nombre comercial Bionolle®. Los poli(succinatos de etileno) y poli(succinato-co-adipato de etileno) son ofrecidos por la compañía Nippon Shokubai bajo el nombre comercial Lunare SE®.

Otros poliésteres adecuados son poli(carbonatos de alquileno) alifáticos que contienen unidades estructurales de la fórmula general (III)



- 10 en la cual R<sub>7</sub> es un residuo de alquileno de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), así como sus mezclas y sus copolímeros.

Los ejemplos de poli(carbonatos de alquileno) de este tipo son poli(carbonato de etileno) y poli(carbonato de propileno). Poli(carbonatos de etileno) y poli(carbonatos de propileno) adecuados son ofrecidos, por ejemplo, por la compañía Empower Materials Inc. bajo el nombre comercial QPAC®.

- 15 Los poliésteres B3) alifáticos presentan por lo regular un peso molecular (valor medio de peso) de 2000 a 1.000.000, de preferencia de 20.000 a 100.000.

Los poliésteres B3) se seleccionan preferiblemente de poli (carbonato de alquileno de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), poli (succinato de alquileno de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), polilactidas, policaprolactona y polihidroxitbutanoato.

Según una forma preferida de la invención se proporciona un aglutinante B para la fabricación de cuerpos moldeados cerámicos o metálicos que contiene

- 20 B1) 50 a 90 % en peso de al menos un homopolímero o copolímero de polioximetileno;

B2) 5 a 50 % en peso de al menos un poliéter seleccionado de poli-1,3-dioxolano, poli-1,3-dioxepand y politetrahidrofurano y sus copolímeros,

- 25 B3) 3 a 15 % en peso de al menos un poliéster alifático seleccionado de: poli (carbonato de alquileno de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), poli (succinato de alquileno de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), polilactida, policaprolactona y polihidroxitbutanoato así como sus estereoisómeros y copolímeros,

en cuyo caso la suma de los componentes B1), B2) y B3) da como resultado 100 % en peso.

Otro objeto de la invención es una masa termoplástica para la fabricación de cuerpos moldeados metálicos o cerámicos que contiene

A) 40 a 65 % en volumen de al menos un polvo A inorgánico capaz de sinterizarse

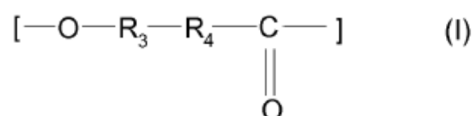
- 30 B) 35 a 60 % en volumen de una mezcla de

B1) 40 a 95 % en peso de al menos un homopolímero o copolímero de polioximetileno;

B2) 2 a 60 % en peso de al menos un poliéter seleccionado de: poli (óxido de propileno), poli-1,3-dioxolano, poli-1,3-dioxano, poli-1,3-dioxepano, politetrahidrofurano, poli-p-dioxanona y sus copolímeros;

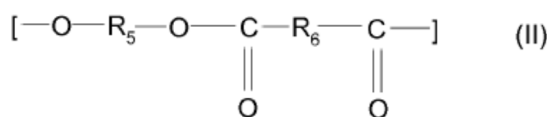
B3) 2 a 15 % en peso de al menos un poliéster alifático seleccionado de:

- 35 polihidroxitbutanoatos que contienen unidades estructurales de la fórmula (I)



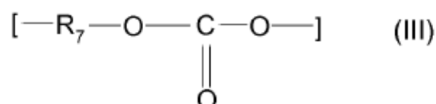
en la cual R<sub>3</sub> significa la agrupación -(CH)<sub>y</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>CH<sub>3</sub>, donde x es un número entero de 0 a 2 e y es un número entero de 0 a 1, y R<sub>4</sub> significa la agrupación -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, donde z es un número entero de 1 a 5;

policondensados que contienen unidades estructurales de la fórmula (II)



en la cual  $\text{R}_5$  significa la agrupación  $(-\text{CH}_2-)_m$ , donde  $m$  es un número entero de 2 a 4, y  $\text{R}_6$  significa la agrupación  $(-\text{CH}_2-)_n$ , donde  $n$  es un número entero de 2 a 4;

poli (carbonatos de alquileo) que contienen unidades estructurales de la fórmula general (III)



5

en la cual  $\text{R}_7$  es un residuo de alquileo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ ,

así como sus estereoisómeros y copolímeros;

y

C) 0 a 5 % en volumen de un adyuvante de dispersión,

10

en cuyo caso la suma de los componentes A), B) y C) da como resultado 100 % en volumen.

El polvo A) inorgánico, capaz de sinterizarse puede seleccionarse de todos los polvos inorgánicos, sinterizables, adecuados, conocidos. De preferencia se selecciona de polvos metálicos, polvos de aleaciones de metal, polvos de carbonilo de metal, polvos cerámicos y mezclas de los mismos.

15

Como metales que pueden presentarse en forma de polvo pueden mencionarse, por ejemplo, aluminio, hierro, principalmente polvo de hierro de carbonilo, cromo, cobalto, cobre, níquel, silicio, titanio y volframio. Como aleaciones pulverulentas de metal pueden mencionarse, por ejemplo, aceros altamente o bajamente aleados, así como aleaciones de metal a base de aluminio, hierro, titanio, cobre, níquel, volframio o cobalto. En tal caso pueden mencionarse las aleaciones ya elaboradas tales como, por ejemplo, súper-aleaciones tales como IN713C, GMR 235 y IN 100 y las aleaciones conocidas de la Magnettechnik con los componentes principales Nd-Fe-B y Sm-Co, como también mezclas de polvos de los componentes individuales de la aleación. Los polvos metálicos, los polvos de aleaciones metálicas y los polvos de carbonilo de metal también pueden emplearse en la mezcla.

20

Otros polvos inorgánicos adecuados son polvos cerámicos de óxidos tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , pero también polvos cerámicos que no son óxidos, tales como SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , y polvos de óxidos más complejos tales como  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ , así como pigmentos colorantes inorgánicos, tales como  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

25

Los tamaños de partícula de los polvos previamente mencionados son preferiblemente de 0,1 a 50  $\mu\text{m}$ , de modo particularmente preferido de 0,3 a 30  $\mu\text{m}$ . Los polvos metálicos, los polvos de aleaciones metálicas, los polvos de carbonilo de metal y los polvos cerámicos también pueden emplearse en la mezcla, por ejemplo, para la preparación de metales duros (carburos) tales como WC / Co.

30

El agente adyuvante de dispersión presente opcionalmente como componente C) puede seleccionarse de adyuvantes de dispersión conocidos. Ejemplos son poli(óxido de etileno) 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 bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, así como poliisobutileno. El adyuvante de dispersión se emplea de modo particularmente preferido en una cantidad de 1 a 5 % en volumen, respecto de los componentes A), B) y C).

35

Las masas termoplásticas también pueden contener adicionalmente aditivos y auxiliares de tratamiento habituales los cuales influyen favorablemente en las propiedades reológicas de las mezclas durante el moldeo.

Las masas termoplásticas de la invención pueden usarse para la fabricación de cuerpos moldeados metálicos o cerámicos hechos del polvo A).

40

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado metálico o cerámico hecho de la masa termoplástica de la invención mediante moldeo por inyección, extrusión o compactación para obtener una pieza moldeada, eliminación subsiguiente del aglutinante y sinterización, el cual se caracteriza porque para eliminar el aglutinante la pieza moldeada es tratada según una de las siguientes variantes:

• Variante 1 con los pasos de:

1a) desaglutinación catalizada con ácido de los componentes B1 y B2 de la pieza moldeada y



## ES 2 659 560 T3

- 1b) desaglutinación térmica subsiguiente de los componentes B3 y opcionalmente C) a 200 a 600 °C,
- o
- Variante 2 con los pasos de:
- 5 2a) extracción de al menos 50 % en peso de los componentes aglutinantes B2) y B3) y opcionalmente C) de la pieza moldeada por medio de un disolvente en el cual es insoluble el componente B1),
- 2b) eliminación del disolvente de la pieza moldeada mediante secamiento,
- 2c) subsiguiente desaglutinación térmica, al menos parcial, del componente B1 a 140 a 200 °C de la pieza moldeada en una atmósfera que contiene oxígeno, y
- 10 2d) opcionalmente desaglutinación térmica a 200 a 600 °C de las cantidades residuales opcionalmente presentes todavía de los componentes B1), B2), B3) y/o C),
- o
- Variante 3 con los pasos de:
- 3a) extracción al menos parcial de los componentes aglutinantes B2) y B3) y opcionalmente C) de la forma moldeada mediante un disolvente en el cual es insoluble el componente B1),
- 15 3b) eliminación del disolvente de la pieza moldeada mediante secamiento,
- 3c) desaglutinación subsiguiente catalizada con ácido, al menos parcial, del componente B1) y de las cantidades residuales del componente B2) de la pieza moldeada y
- 3d) opcionalmente desaglutinación térmica a 200 - 600 °C de las cantidades residuales opcionalmente presentes todavía de los componentes B1), B2), B3) y/o C).
- 20 La fabricación de la masa termoplástica de la invención empleada en el procedimiento según la invención puede efectuarse de una manera habitual en un amasador o extrusor a temperaturas de 150 a 200 °C (cf. la publicación EP-A 0 413 231). Después de enfriar la masa, esta puede granularse. Según una forma preferida de realización, la fabricación de la masa termoplástica que va a moldearse se efectúa fundiendo los componentes B) y mezclando con los componentes A) y opcionalmente C). Por ejemplo, el componente B) pueden fundirse en un extrusor de husillos
- 25 doble a temperaturas preferiblemente de 150 a 220 °C, principalmente de 170 a 200 °C. El componente A) se dosifica a continuación a temperaturas en el mismo intervalo, en la cantidad requerida a la corriente de fusión del componente B). De manera ventajosa, el componente A) contiene sobre la superficie el o los adyuvantes de dispersión C). Sin embargo, la fabricación de las masas termoplásticas también puede efectuarse fundiendo los componentes B) y C) en presencia del componente A) a temperaturas de 150 a 220 °C.
- 30 Para moldear la masa termoplástica mediante moldeo por inyección, pueden emplearse las máquinas usuales de moldeo por inyección de husillo y de pistones. El moldeo se efectúa en términos generales a temperaturas de 175 a 200 °C y presiones de 3.000 a 20.000 kPa en moldes que presentan una temperatura de 60 a 140 °C.
- 35 Las desaglutinación catalítica en los pasos 1a) y 3c) del procedimiento de la invención se efectúa mediante tratamiento con ácido de la pieza moldeada, de preferencia a temperaturas en el intervalo de 80 a 180 °C durante un lapso preferiblemente de 0,1 a 24 horas, de modo particularmente preferido de 0,5 a 12 horas. La duración del tratamiento requerida depende de la temperatura de tratamiento, de la concentración y del tipo del ácido en la atmósfera de tratamiento, como también del tamaño del cuerpo moldeado y del tamaño de partícula del polvo A. La concentración de ácido, entre las condiciones habituales, es de aproximadamente 4 a 5 % en volumen del gas de la atmósfera, el cual en términos generales es nitrógeno.
- 40 Ácidos adecuados para la desaglutinación catalizada con ácido en los pasos 1a) y 3c) del procedimiento según la invención son, por ejemplo, ácidos inorgánicos, ya gaseosos a temperatura ambiente, aunque evaporables al menos a temperatura de tratamiento. Ejemplos son ácidos halohídricos y ácido nítrico. Ácidos orgánicos adecuados son ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico o ácido trifluoroacético. Además, en calidad de ácidos son adecuados BF<sub>3</sub> o sus productos de adición a éteres orgánicos.
- 45 Si para los ácidos antes mencionados se usa un gas portador habitual (gas inerte, por ejemplo, nitrógeno), entonces este puede previamente conducirse a través del ácido y cargarse con este. El gas portador cargado de esta manera se lleva luego a la temperatura de tratamiento la cual es de manera conveniente más alta que la temperatura de carga para evitar una condensación del ácido. Los ácidos también pueden incluso evaporarse en el espacio del horno y distribuirse rápidamente en el espacio del horno mediante remolinos en la atmósfera del horno.
- 50 El ácido se introduce al horno de desaglutinación preferiblemente mediante un dispositivo de dosificación, se evapora en un platillo plano y se distribuye de manera uniforme mediante circulación de la atmósfera del horno.

El tratamiento con ácido en los pasos 1a) y 3c) del procedimiento según la invención puede llevarse a cabo en equipos usuales en el comercio las cuales funcionan según los fundamentos descritos en la publicación EP-A 0 413 231.

5 La desaglutinación catalítica según los pasos 1a) y 3c) del procedimiento según la invención también puede efectuarse principalmente usando las masas de moldeo que contienen el polvo A sinterizable reactivo y/o susceptible a la oxidación, ventajosamente con ácidos que son sólidos a temperatura ambiente y se subliman o se funden o se evaporan a temperaturas más altas, entre éstos principalmente aquellos que tienen un punto de sublimación o de fusión entre 80 y 200 °C. Se prefieren ácido oxálico, de preferencia ácido oxálico anhidro o ácido oxálico dihidrato. De modo particularmente preferido se usan una solución de ácido oxálico anhidro en ácido fórmico, 10 ácido acético o sus mezclas. Además, son adecuados ácido glioxálico y ácido malónico. Además, se toman en consideración el ácido bencenosulfónico, los ácidos naftalinasulfónicos y el ácido maleico o sus mezclas. Los ácidos antes mencionados pueden emplearse en la desaglutinación tanto por sí solos, como también conjuntamente con un gas portador tal como aire, nitrógeno o un gas noble.

15 En la forma de realización mencionada de último, los ácidos usados en términos generales a temperaturas de desaglutinación llegan primero a la fase gaseosa, actúan desde aquí sobre los aglutinantes B1) restantes y se desubliman o se endurecen después del enfriamiento en las paredes del dispositivo de desaglutinación. En una operación subsiguiente de desaglutinación, se regresan a la fase gaseosa, es decir que el ácido prácticamente no abandona el dispositivo.

20 Para facilitar la dosificación, puede ser conveniente emplear los ácidos antes mencionados que son sólidos a temperatura ambiente y sublimar o fundir y evaporar a temperaturas más altas, como solución en disolventes polares, de preferencia con puntos de ebullición por debajo de 200 °C. Como tales se toman en consideración ante todo acetona, dioxano, etanol y acetonitrilo, aunque principalmente ácidos orgánicos como ácido fórmico y/o ácido acético.

25 El tratamiento con ácido en los pasos 1a) y 3c) del procedimiento según la invención se efectúa en la variante con ácidos que son sólidos a temperatura ambiente y se subliman o se funden y se evaporan a temperaturas más altas, de preferencia a temperaturas en el intervalo de 100 a 160 °C.

El ácido oxálico anhidro se introduce al horno de desaglutinación mediante un equipo de dosificación, se evapora y se distribuye de manera uniforme mediante remolinos de la atmósfera del horno.

30 El tratamiento catalítico con ácido en el paso 1a) del procedimiento según la invención se realiza preferiblemente hasta que los componentes aglutinantes B<sub>1</sub>) y B<sub>2</sub>) se hayan eliminado en la pieza moldeada en al menos 90 % en peso, preferiblemente en 95 % en peso, de modo particularmente preferido en 98 % en peso. La desaglutinación catalítica en el paso 3c) del procedimiento según la invención se realiza preferiblemente hasta que el componente aglutinante B1) en la pieza moldeada se haya eliminado en al menos 20 %, preferiblemente en 50 %, de modo particularmente preferido en 85 %, de modo muy particularmente preferido en 95 % o más.

35 En el paso 3 c) eliminar catalíticamente el componente aglutinante B1) sólo parcialmente, ya que habitualmente los elementos de construcción desaglutinados todavía tienen que trasladarse a otro horno para la sinterización y la resistencia de la pieza moldeada puede volverse entonces insuficiente. En tales casos, la eliminación de solamente 20 a 50 % del componente aglutinante P1) puede ser favorable; el resto estabilizante que queda puede eliminarse luego térmicamente en el horno de sinterización con un ciclo adecuado.

40 Si esto no es necesario, entonces en el paso 3 c) puede aspirarse a una eliminación de 85 % en peso, preferiblemente de 95 % en peso o más del componente aglutinante B1).

En la extracción de los componentes aglutinantes B2), B3) y opcionalmente C) de la pieza moldeada según los pasos 2a) y 3a) del procedimiento según la invención, la elección del disolvente depende de la naturaleza química de los componentes antes mencionados. También pueden usarse mezclas de disolventes adecuados.

45 Los componentes aglutinantes B2), B3) y opcionalmente C) preferidos pueden disolverse, por ejemplo, en disolventes orgánicos apróticos tales como éteres, ésteres, amidas o cetonas, por ejemplo, tetrahidrofurano, éter dietílico, butirolactona, dimetilformamida, metiletilcetona o acetona, pero también en disolventes orgánicos próticos como alcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, por ejemplo, etanol e isopropanol; poli-1,3-dioxolano puede disolverse además en agua.

50 Puede usarse agua como disolvente; esta se prefiere de modo particular ya que el agua permite un manejo todavía más sencillo y además más compatible con el ambiente debido a que no es inflamable.

Para polvos A de sinterización reactivos y/o susceptibles de oxidación, al usar agua como disolvente, a éstos puede agregarse preferiblemente un inhibidor de corrosión habitual, por ejemplo, fosfonatos modificados tales como ácido amino-tris(metilenfosfónico), ácido hidroxietilamino-di(metilenfosfónico) o ácido fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico que se encuentran disponibles, por ejemplo, en la compañía Zschimmer & Schwarz.

Polvos de sinterización A extremadamente reactivos son tratados preferiblemente con disolventes orgánicos apróticos como tetrahidrofurano, éter dietílico, butirolactona, dimetilformamida, metiletilcetona o preferiblemente acetona.

- 5 El tratamiento de la pieza moldeada con un disolvente según los pasos 2a) y 3a) del procedimiento de la invención pueden realizarse en equipos habituales en el comercio, con una circulación cerrada del disolvente para la purificación de pieza de trabajo tratadas, contaminadas con lubricantes, tal como se describe, por ejemplo, en la publicación DE-A 4337129. Los pasos 2a) y 3a) se efectúa preferiblemente a temperatura elevada hasta máximo 120 °C para acelerar el procedimiento de disolución; de modo particularmente preferido, los pasos 2a) y 3a) se efectúan a la temperatura de ebullición del disolvente bajo reflujo.
- 10 El componente aglutinante B1) (homopolímeros y copolímeros de polioximetileno), que se emplean como aglutinantes residuales para los pasos 2a) y 3a) del procedimiento según la invención, a 120 °C son resistentes prácticamente frente a todos los disolventes usuales y también garantizan siempre a temperaturas más altas de hasta 120 °C una resistencia muy alta.
- 15 Es ventajoso si en el paso 2a) y 3a) del procedimiento según la invención durante la extracción existe una gran diferencia de concentración entre los componentes aglutinantes B2), B3) y opcionalmente C) solubles en la pieza moldeada y el disolvente. Esto último también puede lograrse intercambiando con frecuencia el disolvente cargado por un disolvente fresco y/o sacando el extracto disuelto rápidamente, por ejemplo, mediante circulación de la superficie del producto de extracción.
- 20 Puede resultar e incluso desearse que los componentes aglutinantes B2) y/o B3) y opcionalmente C) se han solubles sólo parcialmente en el disolvente seleccionado y sean sólo parcialmente eliminables en la desaglutinación por disolvente según los pasos 2a) y 3a). Una eliminación parcial de los componentes aglutinantes antes mencionados puede ser ventajosa para la resistencia de las piezas moldeadas con respecto al manejo en el caso de desaglutinación térmica o catalítica siguientes todavía.
- 25 Como alternativa, la función aglutinante residual deseada para la conversión en los hornos de sinterización también puede darse eliminando solo de manera incompleta el componente B1) durante la desaglutinación térmica según el paso 2c) o durante la desaglutinación catalítica según el paso 3c).
- El componente C) también puede ser soluble en los mismos disolventes que el o los componentes B2) y/o B3), lo cual es ventajoso en términos generales.
- 30 El tratamiento con un disolvente según los pasos 2a) y 3a) del procedimiento según la invención se realiza preferiblemente hasta que los componentes aglutinantes B2), B3) y C) se eliminen en al menos 50 % en peso, de preferencia en 70 % en peso, de modo particularmente preferido en 80 % en peso de la pieza moldeada. Este estado se logra en términos generales después de 4 a 40 horas. La duración requerida de tratamiento depende de la temperatura de tratamiento, de la calidad del disolvente para los componentes aglutinantes B2), B3) y C), del peso molecular de los componentes aglutinantes B2), B3) y C), como también del tamaño del cuerpo moldeado.
- 35 Después de la extracción según los pasos 2a) y 3a), las partes verdes que son porosas y están saturadas con disolvente, todavía tienen que secarse. El secamiento de la pieza moldeada ocurre preferiblemente de manera convencional, por ejemplo, con ayuda de un horno de secado al vacío, una cabina de calentamiento o un horno de circulación, según los pasos 2b) y 3b) del procedimiento según la invención.
- 40 Sin embargo, el secamiento también puede integrarse ventajosamente a los pasos 2c) y 3c) del procedimiento según la invención. En este caso, tanto el secamiento como también la desaglutinación térmica o catalítica del componente B1) pueden realizarse según los pasos 2c) y 3c) en el mismo equipo, por ejemplo, en un horno de circulación, por lo cual no se requiere una recarga de las partes marrones.
- 45 De preferencia, el disolvente se elimina en un paso separado 2b) y 3b). En este caso, la temperatura de secamiento depende de la temperatura de ebullición del disolvente, pero de preferencia se selecciona un poco más baja para evitar el riesgo de una operación de secamiento repentina o demasiado rápida con consecuencias negativas posibles para la calidad de la parte verde. Habitualmente, el secamiento según los pasos 2b) y 3b) del procedimiento de la invención concluye en 0,5 a 8 h.
- 50 La desaglutinación térmica oxidativa 2c) del componente B1) según el procedimiento de la invención tiene lugar en equipos de horno en los cuales las piezas moldeadas se exponen a una temperatura adecuada en el intervalo de 140 a 200 °C en una atmósfera que contiene oxígeno durante un lapso de tiempo definido. La construcción y los materiales del horno deben garantizar que la temperatura en el volumen del horno sea igual en todas partes y que se logre una transferencia térmica a las piezas moldeadas que se desaglutinan. Principalmente han de impedirse los sitios fríos en el interior del equipo de horno para evitar la condensación de los productos de descomposición. Por una atmósfera que contiene oxígeno debe entenderse una mezcla de gases compuesta de un gas inerte como nitrógeno o argón, con 1 a 100 % en volumen de oxígeno, en cuyo caso se prefiere aire. En el caso de calentadores de lotes, del estado de la técnica se conocen piezas de montaje y elementos de circulación que proporcionan una
- 55

distribución uniforme y remolinos en la atmósfera del horno de manera tal que todos los cuerpos moldeados se someten en lo posible a las mismas condiciones de temperatura.

5 Un horno preferido es un horno de circulación habitual para tratamientos térmicos. Principalmente en caso de una carga más alta del horno, además del remolino delgadas, es indispensable un suministro suficiente de gas fresco (al menos un intercambio de 10 veces) para distribuir de manera suficiente el producto de descomposición formaldehído (< 4 % en volumen) y para mantener el horno en un estado de operación seguro ya que las mezclas de aire/formaldehído, por ejemplo, son inflamables.

10 La desaglutinación residual térmica oxidativa en el paso 2c) del procedimiento según la invención se realiza preferiblemente hasta que el componente aglutinante D1) se elimine de la pieza moldeada en al menos 20 % en peso, de preferencia en 50 % en peso, de modo particularmente preferido en 85 % en peso.

15 Puede ser deseable no eliminar térmicamente toda la cantidad presente de poliacetal, puesto que habitualmente los elementos de construcción desaglutinados todavía tienen que trasladarse a otro horno para la sinterización y la resistencia de la pieza moldeada puede volverse entonces insuficiente. En tales casos, puede ser favorable la eliminación solamente de 20 a 50 % en peso de la cantidad máxima del componente aglutinante B1). El residuo estabilizante que queda puede eliminarse luego en el horno de sinterización con un sitio adecuado.

La cantidad de aglutinante residual del componente B3), que todavía se encuentra presente después del paso 1a), puede sacarse calentando lentamente en el paso 1b), habitualmente integrado en el ciclo de sinterización. Lo mismo se aplica en los pasos 2d) y 3d) para cantidades residuales de los componentes B1), B2), B3), y/o C) que se encuentran opcionalmente presentes todavía.

20 La desaglutinación residual térmica o pirólisis según los pasos 1b), 2d) y 3d) puede tener lugar a presión reducida, habitualmente en horno de sinterización, o incluso en un gas portador para conducir hacia fuera los productos de descomposición. Habitualmente, para polvos metálicos, como gas portador se selecciona un gas inerte como el nitrógeno o el argón, o también un gas reductor como, por ejemplo, hidrógeno. Para polvos cerámicos como gas portador se selecciona habitualmente aire o, principalmente en el caso de cerámica sin óxidos, un gas inerte; o la desaglutinación residual térmica se realiza al vacío.

25 El intervalo de descomposición del aglutinante residual depende del polímero y de la atmósfera seleccionada, pero habitualmente se encuentra en el intervalo de temperaturas de 200 a 600 °C. En este intervalo de temperaturas se recomienda una velocidad de calentamiento reducida de 5 °C/min, preferiblemente de 3 °C/min, de modo particularmente preferido de 2 °C/min. A temperatura de la máxima velocidad de descomposición del polímero, puede introducirse una etapa de detención con una duración de 0,25 a 4 h, preferiblemente de 0,5 a 1 h. Para esto puede seleccionarse en los intervalos de temperatura adyacentes, por debajo y por encima de esta temperatura característica, una velocidad de calentamiento más alta, por ejemplo, de 3 a 5 °C/min.

35 El producto liberado del aglutinante según el procedimiento según la invención puede transformarse de manera habitual en un cuerpo moldeado metálico o cerámico mediante sinterización a temperaturas por encima de 600 °C a 2000 °C. La sinterización puede efectuarse opcionalmente con una velocidad de calentamiento acelerada de 5 a 10 °C/min en el intervalo de temperaturas de 200 a 600 °C hasta tanto no haya aglutinante residual.

Las masas de moldeo según la invención son aplicables de manera universal y son adecuadas para diversos procedimientos para la fabricación de cuerpos moldeados. Los cuerpos moldeados según la invención pueden usarse como elementos de construcción.

40 A continuación, la invención se explicará más detalladamente por medio de ejemplos: en los siguientes ejemplos, masas de ensayo fueron homogeneizadas en un mezclador de cono y homogeneizadas y granuladas en un extrusor de laboratorio calentado a 190 °C.

La masa de ensayo con polvo cerámico según el ejemplo 9 fue preparada en un amasador Sigma calentado a 180 °C por un tiempo de amasado de 2 h.

#### 45 **Ejemplo 1**

La masa de moldeo 1 presentó la siguiente composición:

- 56,75 % en volumen de una mezcla compuesta de 98 % en peso de polvo de hierro carbonilo y 2 % en peso de polvos de níquel carbonilo (FN2)

- 43,25 % en volumen de aglutinante, que contiene

50 + 62 % en peso de polioximetileno con 2 % molar de 1,3-dioxepano

+ 29 % en peso de polidioxolano (PDL) con una masa molar de 28.000,

+ 9 % en peso de polilactida (PLA) con una masa molar de 120.000

En la masa de moldeo 1, por lo tanto, la fracción de peso de los componentes aglutinantes B1, B2 y B3 es tal como sigue:

B1 7,26 % en peso

B2 3,39 % en peso

5 B3 1,11 % en peso

**Ejemplo 2**

La masa de moldeo 2 presentó la siguiente composición:

- 56,75 % en volumen de una mezcla de 98 % en peso de polvo de hierro carbonilo y 2 % en peso de polvo níquel carbonilo (FN2)

10 - 43,25 % en volumen de aglutinante, que contiene

+ 48 % en peso de polioximetileno con 2 % molar de 1,3-dioxepano

+ 43 % en peso de polidioxolano (PDL) con una masa molar de 28.000,

+ 9 % en peso de polilactida (PLA) con una masa molar de 120.000

15 En la masa de moldeo 2, por lo tanto, la fracción de peso de los componentes aglutinantes B1, B2 y B3 es tal como sigue:

B1 5,62 % en peso

B2 5,05 % en peso

B3 1,08 % en peso

**Ejemplo 3**

20 La masa de moldeo 3 presentó la siguiente composición:

- 56,75 % en volumen de una mezcla de 98 % en peso de polvo de hierro carbonilo y 2 % en peso de polvo níquel carbonilo (FN2)

- 43,25 % en volumen de aglutinante, que contiene

+ 86 % en peso de polioximetileno con 2 % molar de 1,3-dioxepano

25 + 3 % en peso de politetrahidofurano (PTHF) con la masa molar de 2000,

+ 11 % en peso poli(succinato de butileno) (PBS) con un peso molar de 109.000

En la masa de moldeo 3, por lo tanto, la fracción de peso de los componentes aglutinantes B1, B2 y B3 es tal como sigue:

B1 10,17 % en peso

30 B2 0,36 % en peso

B3 1,32 % en peso

**Ejemplo 4**

La masa de moldeo 4 presentó la siguiente composición:

35 - 56,75 % en volumen de una mezcla de 98 % en peso de polvo de hierro carbonilo y 2 % en peso de polvo níquel carbonilo (FN2)

- 43,25 % en volumen de aglutinante, que contiene

+ 67 % en peso de polioximetileno con 2 % molar de 1,3-dioxepano

+ 24 % en peso de polidioxolano (PDL) con una masa molar de 12.500,

+ 9 % en peso de poli(succinato de butileno) (PBS) con un peso molar de 109.000

En la masa de moldeo 4, por lo tanto, la fracción de peso de los componentes aglutinantes B1, B2 y B3 es tal como sigue:

B1 7,90 % en peso

B2 2,81 % en peso

5 B3 1,13 % en peso

**Ejemplo 5**

La masa de moldeo 5 presentó la siguiente composición:

- 56,75 % en volumen de una mezcla de 98 % en peso de polvo de hierro carbonilo y 2 % en peso de polvo níquel carbonilo (FN2)

10 - 43,25 % en volumen de aglutinante, que contiene

+ 68 % en peso de polioximetileno con 2 % molar de 1,3-dioxepano

+ 24 % en peso de polidioxolano (PDL) con una masa molar de 28.000,

+ 8 % en peso de policaprolactona (PCL) con una masa molar de 23.600

15 En la masa de moldeo 5, por lo tanto, la fracción de peso de los componentes aglutinantes B1, B2 y B3 es tal como sigue:

B1 7,91 % en peso

B2 2,81 % en peso

B3 0,99 % en peso

**Ejemplo 6**

20 La masa de moldeo 6 presentó la siguiente composición:

- 56,75 % en volumen de una mezcla de 98 % en peso de polvo de hierro carbonilo y 2 % en peso de polvo níquel carbonilo (FN2)

- 43,25 % en volumen de aglutinante, que contiene

+ 79 % en peso de polioximetileno con 2 % molar de 1,3-dioxepano

25 + 16 % en peso polidioxepan (PDP) con una masa molar de 33.000,

+ 5 % en peso de poli-3-hidroxitirato-co-3-hidroxicvalerato, (PHBV) con una masa molar de 840.000

En la masa de moldeo 6, por lo tanto, la fracción de peso de los componentes aglutinantes B1, B2 y B3 es tal como sigue:

B1 9,08 % en peso

30 B2 1,90 % en peso

B3 0,55 % en peso

**Ejemplo 7**

La masa de moldeo 7 presentó la siguiente composición:

35 - 56,75 % en volumen de una mezcla de 98 % en peso de polvo de hierro carbonilo y 2 % en peso de polvo níquel carbonilo (FN2)

- 43,25 % en volumen de aglutinante, que contiene

+ 69 % en peso de polioximetileno con 2 % molar de 1,3-dioxepano

+ 29 % en peso de polidioxolano (PDL) con una masa molar de 28.000,

+ 2,4 % en peso de poli(carbonato de propileno) (PPC) con una masa molar de 89.000

En la masa de moldeo 7, por lo tanto, la fracción de peso de los componentes aglutinantes B1, B2 y B3 es tal como sigue:

B1 8,14 % en peso

B2 3,41 % en peso

5 B3 0,29 % en peso

**Ejemplo 8**

La masa de moldeo 8 presentó la siguiente composición:

- 64 % en volumen de un polvo metálico de la composición 316L (DIN 1.4404) con un tamaño medio de partícula de 10 µm

10 - 36 % en volumen de aglutinante, que contiene

+ 62 % en peso de polioximetileno con 2 % molar de 1,3-dioxepano

+ 29 % en peso de polidioxolano (PDL) con una masa molar de 28.000,

+ 9 % en peso de polilactida (PLA) con una masa molar de 120.000

15 En la masa de moldeo 8, por lo tanto, la fracción de peso de los componentes aglutinantes B1, B2 y B3 es tal como sigue:

B1 5,31 % en peso

B2 2,43 % en peso

B3 0,80 % en peso

**Ejemplo 9**

20 La masa de moldeo 9 presentó la siguiente composición:

- 47 % en volumen de un polvo cerámico de la composición  $ZrO_2$  - 5 % en peso  $Y_2O_3$  (TZP) con un tamaño medio de partícula de 0,3 µm

- 51 % en volumen de aglutinante, que contiene

+ 79 % en peso de polioximetileno con 2 % molar de 1,3-dioxepano

25 + 19 % en peso de polidioxepano (PDP) con una masa molar de 12.500,

+ 2 % en peso de poli(succinato de butileno) (PBS) con una masa molar de 109.000

- 2 % en volumen del dispersante C, un alcohol graso etoxilado con la masa molar de 600

En la masa de moldeo 9, por lo tanto, la fracción de peso de los componentes aglutinantes B1, B2 y B3 es tal como sigue:

30 B1 13,56 % en peso

B2 3,30 % en peso

B3 0,41 % en peso

C 1,70 % en peso

Ensayos de moldeo por inyección de elementos reales de construcción

35 El estudio de la aptitud general de las masas de ensayo fue realizado con un elemento de construcción complejo y pesado, una bisagra inyectada con dos puertos de inyección de banda en las posiciones 1 que tiene geometría compleja (figura 1: vista superior, vista inferior del elemento de construcción).

40 La longitud del elemento de construcción fue de 100 mm, el peso de la parte sinterizada obtenida fue, para los ejemplos 1 a 7, de aproximadamente 34 g, para el ejemplo 8 de aproximadamente 40 g y para el ejemplo 9 de aproximadamente 26 g.

Con esto se asegura que los resultados de los ensayos también son relevantes en la práctica porque el peso propio de este elemento de construcción presenta requisitos altos por encima del promedio a la resistencia después de la desaglutinación.

Estudio del tratamiento en la máquina de moldeo por inyección

5 Las masas de ensayo fueron fundidas en el cilindro de la máquina de moldeo por inyección a 190 °C, la temperatura del molde para inyección fue regulada en 135 °C. En general, la presión necesaria para la inyección fue de aproximadamente 1500 - 1800 bar, un valor normal para masas de moldeo por inyección a base de POM.

10 Las masas de ensayo se diferencian en el tiempo necesario de enfriamiento antes de desmoldar. Las masas de ensayo con una fracción más alta del componente B2) (30 % y más alto) fueron un poco más blandas y necesitaron un tiempo de enfriamiento más largo para poder desmoldar la parte verde intacta; las partes verdes también mostraron estrías un poco más fuertes en la superficie.

En todas las masas de ensayo el tratamiento fue posible de manera habitual. Solamente la masa de ensayo 2 con un alto contenido de PDL pudo tratarse con solamente una presión de 600 bar. Adicionalmente, la temperatura de la masa y la temperatura del molde tuvieron que descender aproximadamente 10 °C.

15 Estudio de la desaglutinación y de la sinterización

Variante 1 - Desaglutinación catalítica y térmica

20 La desaglutinación primaria catalítica con ácido fue realizada con los elementos de construcción de los ejemplos 1 a 9 en un horno de laboratorio de 50 litros a 110 °C. Este fue purgado con 500 litros/hora de nitrógeno para hacerlo inerte, después de 1 hora se dosificaron 30 ml/hora de HNO<sub>3</sub> al horno que se seguía purgando con 500 l/hora y se evaporaron.

De esta manera las partes verdes de los ejemplos 1 a 9 fueron sometidas a una desaglutinación catalítica. Después de 6 h de tiempo de desaglutinación, de todos los elementos de construcción fue eliminada la participación de las fracciones aglutinantes catalíticamente degradables (B<sub>1</sub> + B<sub>2</sub>) en al menos 90 % (tabla 1).

**Tabla 1 Efecto de la desaglutinación catalítica con ácido**

Ejemplo	Pérdida % en peso catalíticamente	Pérdida en % (B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> )
1) FN2 -29 PDL -9 PLA	10,38	97,6
2) FN2 -43 PDL -9 PLA	10,38	97,3
3) FN2 -3PTHF -11 PBS	9,58	94,2
4) FN2 -24 PDL -9 PBS	9,78	91,3
5) FN2 -24 PDL -8 PCL	9,95	92,8
6) FN2 -16 PDP - 5 HBV	10,45	95,2
7) FN2 - 29 PDL - 2,4 PPC	11,46	99,2
8) 316L -29 PDL -9 PLA	7,71	99,6
9) TZP -19 PDP -2 PBS	16,44	97,5

25 Las piezas moldeadas de polvo de los ejemplos 1 a 7, que se obtuvieron después de la desaglutinación, fueron desaglutinadas térmicamente en un horno de sinterización de 30 l con revestimiento de molibdeno y elementos sinterizados de molibdeno bajo nitrógeno, primero a temperaturas del medio ambiente a 600 °C y luego sinterizadas a temperaturas más altas hasta de 1280 °C bajo nitrógeno de calidad 4.8.

La curva de sinterización fue como sigue:

- 30 - Temperatura ambiente a 600 °C con 5 °C / Min  
 - Tiempo de detención a 600 °C: 1 h  
 - 600 °C a 1280 °C con 5 °C / Min.  
 - Tiempo de detención a 1280 °C: 1 h  
 - Enfriamiento con 5 °C / Min a 1000 °C  
 35 - Fuera del horno, enfriamiento natural.

Con este programa de sinterización fue posible para casi todas las masas de moldeo según los ejemplos 1 a 7 lograr piezas sinterizadas intactas con una buena densidad de sinterización de al menos 7,59 g/cm<sup>3</sup> (véase Tabla x).



## ES 2 659 560 T3

Solamente la masa de moldeo según el ejemplo 4 logró en estas condiciones sólo una densidad de sinterización de 7,42 g/cm<sup>3</sup>. Una buena densidad de 7,61 g/cm<sup>3</sup> con esta masa de moldeo pudo obtenerse con una velocidad de calentamiento reducida de 3 °C / min en el intervalo de temperatura ambiente a 600 °C; este resultado fundamenta el límite inferior preferido de 90 % para la desaglutinación catalítica de POM según la variante 1, puesto que la velocidad de calentamiento más baja influye negativamente en la capacidad del horno de sinterización y, por lo tanto, en la economía del procedimiento.

- 5 La pieza moldeada del ejemplo 8, obtenida según el procedimiento de la invención, fue sinterizada en el mismo horno de sinterización bajo hidrógeno de calidad 4.8. La curva de sinterización fue tal como sigue:

- Temperatura ambiente a 600 °C con 5 °C /minuto

- 10 - Tiempo de detención a 600 °C: 1 h

- 600 °C a 1380 °C con 5 °C /minuto

- Tiempo de detención a 1380 °C: 1 h

- Enfriamiento con 5 °C /minuto a 1000 °C

- Fuera del horno, enfriamiento natural.

- 15 También aquí fue posible obtener piezas sinterizadas intactas. Las piezas sinterizadas lograron una buena densidad de sinterización de 7,89 g/cm<sup>3</sup>.

La pieza moldeada de polvo del ejemplo 9, obtenida después de la desaglutinación catalítica, fue sinterizada en el aire en un horno de sinterización de cerámica habitual en el comercio con el siguiente programa.

- Temperatura ambiente a 270 °C con 3 °C /minuto

- 20 - Tiempo de detención a 270 °C: 1 h

- 270 °C a 1500 °C con 3 °C /minuto

- Tiempo de detención a 1500 °C: 1 h

- Enfriamiento con 5 °C /minuto a 1000 °C

- Fuera del horno, enfriamiento natural

- 25 Las piezas sinterizadas obtenidas estaban intactas, sin defectos y presentaban una buena densidad de sinterización de 6,05 g/cm<sup>3</sup>.

Tabla 2 Densidad de sinterización de las piezas moldeadas des aglutinadas térmicamente y sinterizadas

Ejemplo	Densidad de sinterización g/cm <sup>3</sup>
1) FN2 -29 PDL -9 PLA	7,63
2) FN2 -43 PDL -9 PLA	7,62
3) FN2 -3 PTHF -11 PBS	7,59
4) FN2 -24 PDL -9 PBS	7,42 (7,61)
5) FN2 -24 PDL -8 PCL	7,59
6) FN2 -16 PDP -5 PHBV	7,60
7) FN2 -29 PDL -2,4 PPC	7,63
8) 316L -29 PDL -9 PLA	7,89
9) TZP -19 PDP -2 PBS	6,05

### Variante 2 - Desaglutinación con disolvente + desaglutinación térmica

- 30 Las partes verdes preparadas a partir de las masas de ensayo fueron previamente tratadas en un disolvente, después de lo cual la pieza moldeada fue secada, desaglutinada térmicamente de residuos y sinterizada.

Para la desaglutinación con disolvente, las partes verdes fueron tratadas en un matraz de tres cuellos con agitación en disolvente hirviente (fueron empleados acetona, etanol, agua y cloroformo) bajo reflujo durante 24 horas. Solamente el ejemplo 8 tuvo que tratarse en agua 48 horas para la desaglutinación. La pérdida de peso fue

- 35 determinada después de 4 horas de secado en un horno de convección a temperatura de ebullición del disolvente.

Tabla 3 - Efecto de la desaglutinación con disolvente

Ejemplo	Disolvente	Pérdida % en peso (24 h)	Pérdida en % (B2 + B3)
1) FN2 -29 PDL -9 PLA	Acetona	3,67	81,5
	Etanol	3,43	76,2
2) FN2 -43 PDL -9 PLA	Acetona	5,25	85,6
3) FN2-3 PTHF-11 PBS	Cloroformo	1,32	78,6
4) FN2 -24 PDL -9 PBS	Acetona	2,36	59,9
5) FN2 -24 PDL -8 PCL	Acetona	3,47	91,3
6) FN2-16 PDP-5 PHBV	Acetona	1,60	65,3
7) FN2-29 PDL-2,4 PPC	Acetona	3,27	88,4
8) 316L -29 PDL -9 PLA	Acetona	2,67	82,7
	Agua 48 h	2,33	72,1
9) TZP -19 PDP -2 PBS	Acetona	4,30	79,5 *

\* en % de (B2 + B3 + C)

Las partes verdes de los ejemplos 1 y 8 muestran que con la selección del disolvente (acetona, etanol o agua) se decide sobre si y cuánto se disuelve el componente aglutinante B3).

5 El ejemplo 8 muestra una desaglutinación con disolvente, con agua, de poli-1,3-dioxolano como componente B2). En realidad, la desaglutinación es solamente la mitad de rápido, pero por lo demás funciona correctamente.

A continuación, las piezas moldeadas fueron desaglutinadas térmicamente en el aire con posterioridad. La desaglutinación térmica fue realizada en un horno cerrado herméticamente, purgado con 500 l/hora de aire, con remolinos de aire. Las piezas moldeadas fueron tratadas durante 12 horas en el horno calentado a 165 °C. Después, las piezas moldeadas fueron retiradas y se determinó la pérdida de peso (tabla 4).

10

Tab. 4 Efecto de la desaglutinación térmica

Ejemplo	Disolvente	Pérdida % en peso térmicamente
1) FN2 -29 PDL -9 PLA	Acetona	7,50
	Etanol	7,42
2) FN2 -43 PDL -9 PLA	Acetona	5,96
3) FN2 -3 PTHF -11 PBS	Cloroformo	10,04
4) FN2 -24 PDL -9 PBS	Acetona	3,04 ** (9,17)
5) FN2 -24 PDL -8 PCL	Acetona	7,79
6) FN2 -16 PDP -5 PHBV	Acetona	2,97 ** (9,02)
7) FN2 -29 PDL -2,4 PPC	Acetona	8,18
8) 316L -29 PDL -9 PLA	Acetona	5,45
	Agua 48 h	5,35
9) TZP -19 PDP -2 PBS	Acetona	12,14

\*\* grietas en la pieza moldeada

La pérdida de peso determinada se encuentra en la mayoría de los ejemplos cercana a o un poco por encima del contenido de componente aglutinante P1) y prueba la efectividad del procedimiento según la invención. La pérdida de peso adicional encuentra su origen en el residuo no disuelto de componente aglutinante B2) en la desaglutinación con disolvente precedente, el cual se descompone luego durante la desaglutinación térmica.

15 Los elementos de construcción de los ejemplos 4 y 6 mostraron grietas y delaminaciones; la pérdida de peso permanece claramente por debajo del valor a esperar del contenido de componente B1). Aquí, la pérdida de componentes aglutinantes B2) y B3) en el paso 2a) fue menor que los 70 % preferidos. A pesar de un programa por etapas ostensiblemente más lento, estas piezas moldeadas pudieron desaglutinarse térmicamente y quedar intactas. Para esto se usó el siguiente programa:

20

Etapas	T <sub>1</sub> [°C]	T <sub>2</sub> [°C]	Velocidad de calentamiento [°C/h]	Tiempo de residencia T <sub>2</sub> [h]
0	RT	130	300	1
1	130	140	10	6
2	140	150	10	16
3	150	160	10	1
4	160	170	10	1
5	170	170	-	5

Con este programa de calentamiento fue posible obtener piezas moldeadas desaglutinadas intactas; la pérdida de peso se reporta en la tabla 3 entre paréntesis. Por lo tanto, es posible operar en el paso 2 a) con al menos 50 % de pérdida de peso de componentes aglutinantes B2) y B3).

5 Sin embargo, el programa más lento reduce la rentabilidad y en la práctica, con frecuencia, dependiendo de la geometría y del grosor de pared de la pieza moldeada, tiene que ajustarse finamente y adecuarse y, por lo tanto, es más complejo.

Las piezas moldeadas tratadas según los procedimientos de desaglutinación de dos etapas de la variante 2 fueron sinterizadas tal como se describe en la variante 1. Las piezas sinterizadas, incluso aquellas de los ejemplos 4 y 6 con el programa de calentamiento más lento, estaban intactas y sin defectos (tabla 5).

10 Tabla 5 Densidades de sinterización de las piezas moldeadas sinterizadas

Ejemplo	Disolvente	Densidad de sinterización g/cm <sup>3</sup>
1) FN2 -29 PDL -9 PLA	Acetona	7,63
	Etanol	7,61
2) FN2 -43 PDL -9 PLA	Acetona	7,62
3) FN2-3 PTHF-11 PBS	Cloroformo	7,63
4) FN2 -24 PDL -9 PBS	Acetona	(7,60)
5) FN2 -24 PDL -8 PCL	Acetona	7,59
6) FN2-16 PDP-5 PHBV	Acetona	(7,59)
7) FN2-29 PDL-2,4 PPC	Acetona	7,61
8) 316L -29 PDL -9 PLA	Acetona	7,94
	Agua 48 h	7,93
9) TZP -19 PDP -2 PBS	Acetona	6,06

Variante 3 - Desaglutinación con disolvente + desaglutinación catalítica

La desaglutinación con disolvente se efectuó con las masas de moldeo de los ejemplos 1 a 9 en los mismos disolventes que en la variante 2.

15 A continuación, se secaron las piezas moldeadas a 60 °C. El secamiento y la desaglutinación catalítica se realizaron en un horno de 50 l cerrado herméticamente, con circulación, purgado con 500 l/hora de nitrógeno. La desaglutinación catalítica fue realizada en la variante 1. A continuación fueron secadas las piezas moldeadas, previamente desaglutinadas en el disolvente, en un horno de convección a temperatura de ebullición del disolvente y fueron sometidas a una desaglutinación catalítica tal como se describe en la variante 1. La pérdida de peso fue  
20 determinada con referencia al peso de la pieza moldeada no tratada (tabla 6).

Tabla 6 Efecto de la desaglutinación en disolvente y catalítica

Ejemplo	Disolvente	Pérdida % en peso (24 h)	Pérdida % en peso catalíticamente
1) FN2 -29 PDL -9 PLA	Acetona	3,67	7,58
	Etanol	3,43	7,56
2) FN2 -43 PDL -9 PLA	Acetona	5,25	6,02
3) FN2 -3 PTHF -11 PBS	Cloroformo	1,32	10,11
4) FN2 -24 PDL -9 PBS	Acetona	2,36	7,56
5) FN2 -24 PDL -8 PCL	Acetona	3,47	7,87
6) FN2 -16 PDP -5 PHBV	Acetona	1,78	9,06
7) FN2 -29 PDL -2,4 PPC	Acetona	3,27	8,29
8) 316L -29 PDL -9 PLA	Acetona	2,67	5,47
	Agua 48 h	2,33	5,42
9) TZP -19 PDP -2 PBS	Acetona	4,30	13,14

25 La pérdida de peso determinada después de la desaglutinación catalítica se encuentra en todos los ejemplos casi siempre justamente por debajo o un poco por encima del contenido de componente aglutinante B1) y demuestra la efectividad de esta variante del procedimiento de la invención.

La pérdida de peso adicional también encuentra aquí su origen en el residuo del componente aglutinante B2), no disuelto en la desaglutinación con disolvente precedente, el cual también se descomponen durante la desaglutinación catalítica.

## ES 2 659 560 T3

Todas las piezas moldeadas obtenidas según el procedimiento de desaglutinación de dos etapas de la variante 3 fueron sinterizadas tal como se describe en el caso de la variante 1. Las partes sinterizadas estaban intactas y sin defectos (Tabla 7).

Tabla 7 Densidades de sinterización de las piezas moldeadas tratada según la variante 3

5

Ejemplo	Disolvente	Densidad de sinterización g/cm <sup>3</sup>
1) FN2 -29 PDL -9 PLA	Acetona	7,62
	Etanol	7,62
2) FN2 -43 PDL -9 PLA	Acetona	7,62
3) FN2 -3 PTHF -11 PBS	Cloroformo	7,62
4) FN2 -24 PDL -9 PBS	Acetona	7,61
5) FN2 -24 PDL -8 PCL	Acetona	7,60
6) FN2 -16 PDP -5 PHBV	Acetona	7,60
7) FN2 - 29 PDL-2,4 PPC	Acetona	7,62
8) 316L -29 PDL -9 PLA	Acetona	7,91
	Agua 48 h	7,90
9) TZP -19 PDP -2 PBS	Acetona	6,06

**REIVINDICACIONES**

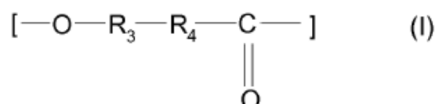
1. Aglutinantes B para la fabricación de cuerpos moldeados cerámicos o metálicos, que contienen

B<sub>1</sub>) 40 a 95 % en peso de al menos un homopolímero o un copolímero de polioximetileno,

5 B<sub>2</sub>) 2 a 60 % en peso de al menos un poliéter seleccionado de poli-1,3-dioxolano, poli-1,3-dioxano, poli-1,3-dioxepano, politetrahydrofurano, poli-p-dioxanona y sus copolímeros,

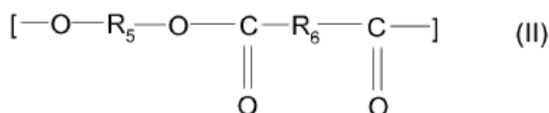
B<sub>3</sub>) 2 a 15 % en peso de al menos un poliéster alifático seleccionado de:

polihidroxicanoatos que contienen unidades estructurales de la fórmula (I)



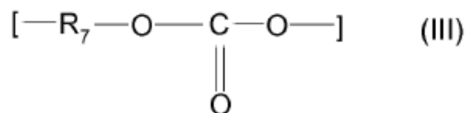
10 en la cual R<sub>3</sub> significa la agrupación -(CH)<sub>y</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>CH<sub>3</sub>, donde x es un número entero de 0 a 2 e y es un número entero de 0 a 1, y R<sub>4</sub> significa la agrupación (-CH<sub>2</sub>-)<sub>z</sub>, donde z es un número entero de 1 a 5;

policondensados que contienen unidades estructurales de la fórmula (II)



en la cual R<sub>5</sub> significa la agrupación (-CH<sub>2</sub>-)<sub>m</sub>, donde m es un número entero de 2 a 4, y R<sub>6</sub> significa la agrupación (-CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>, donde n es un número entero de 2 a 4;

15 poli(carbonatos de alquileo) que contienen unidades estructurales de la fórmula general (III)



en la cual R<sub>7</sub> es un residuo de alquileo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

así como sus estereoisómeros y copolímeros,

en donde la suma de los componentes B<sub>1</sub>), B<sub>2</sub>) y B<sub>3</sub>) da como resultado el 100 % en peso.

20 2. Aglutinantes B según la reivindicación 1, que contienen

B<sub>1</sub>) 50 a 90 % en peso de al menos un homopolímero o un copolímero de polioximetileno;

B<sub>2</sub>) 5 a 50 % en peso de al menos un poliéter seleccionado de poli-1,3-dioxolano, poli-1,3-dioxepano y politetrahydrofurano y sus copolímeros,

B<sub>3</sub>) 3 a 12 % en peso de al menos un poliéster alifático seleccionado de:

25 Poli(carbonato de alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), poli(succinato de alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), polilactida, policaprolactona y polihidroxi-butanoato, así como sus estereoisómeros y copolímeros,

en donde la suma de los componentes B<sub>1</sub>), B<sub>2</sub>) y B<sub>3</sub>) da como resultado el 100 % en peso.

3. Masa termoplástica para la fabricación de cuerpos moldeados metálicos o cerámicos que contiene

A) 40 a 65 % en volumen de al menos un polvo A inorgánico sinterizable

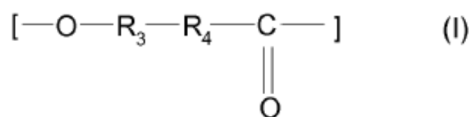
30 B) 35 a 60 % en volumen de una mezcla de

B<sub>1</sub>) 40 a 95 % en peso de al menos un homopolímero o copolímero de polioximetileno;

B<sub>2</sub>) 2 a 60 % en peso de al menos un poliéter seleccionado de: poli-1,3-dioxolano, poli-1,3-dioxano, poli-1,3-dioxepano, politetrahydrofurano, poli-p-dioxanona y sus copolímeros;

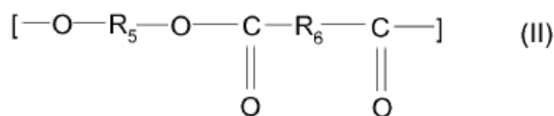
B<sub>3</sub>) 2 a 15 % en peso de al menos un poliéster alifático seleccionado de:

polihidroxicanoatos que contienen unidades estructurales de la fórmula (I)



5 en la cual R<sub>3</sub> significa la agrupación -(CH)<sub>y</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>CH<sub>3</sub>, donde x un número entero de 0 a 2 e y es un número entero de 0 a 1, y R<sub>4</sub> significa la agrupación -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, donde z es un número entero de 1 a 5;

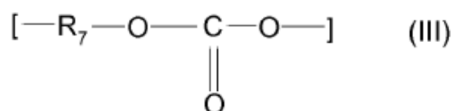
policondensados que contienen unidades estructurales de la fórmula (II)



en la cual R<sub>5</sub> significa la agrupación -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>, donde m es un número entero de 2 a 4,

y R<sub>6</sub> significa la agrupación -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, donde n es un número entero de 2 a 4;

10 poli(carbonatos de alquileo) que contienen unidades estructurales de la fórmula general (III)



en la cual R<sub>7</sub> es un residuo de alquileo de C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>,

así como sus estereoisómeros y copolímeros;

y

15 C) 0 a 5 % en volumen de un adyuvante de dispersión,

en donde la suma de los componentes A), B) y C) da como resultado el 100 % en peso.

4. Masa termoplástica según la reivindicación 3, caracterizada porque el polvo A inorgánico sinterizable se selecciona de polvos metálicos, polvos de aleaciones metálicas, polvos de carbonilo de metal, polvos cerámicos y mezclas de los mismos.

20 5. Uso de las masas termoplásticas según las reivindicaciones 3 o 4 para la fabricación de piezas moldeadas metálicas o cerámicas.

6. Pieza moldeada metálica o cerámica fabricada a partir de masas termoplásticas de moldeo según las reivindicaciones 3 o 4.

25 7. Procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas metálicas o cerámicas a partir de una masa termoplástica según las reivindicaciones 3 o 4 mediante moldeo por inyección, extrusión o compactación para obtener una pieza moldeada, eliminación subsiguiente del aglutinante y sinterización, caracterizado porque para eliminar el aglutinante, la pieza moldeada es tratada según una de las siguientes variantes:

• Variante 1 con los pasos de:

1a) desaglutinación catalizada con ácido de los componentes B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> de la pieza moldeada y

30 1b) subsiguiente desaglutinación térmica de los componentes B<sub>3</sub> y dado el caso C a 200 - 600 °C,

o

• Variante 2 con los pasos de:

2a) extracción de al menos el 50 % en peso de los componentes aglutinantes B<sub>2</sub>) y B<sub>3</sub>) y dado el caso C) de la pieza moldeada mediante un disolvente en el cual es insoluble el componente B<sub>1</sub>),

## ES 2 659 560 T3

2b) eliminación del disolvente de la pieza moldeada mediante secamiento,

2c) desaglutinación subsiguiente térmica, al menos parcial, del componente B<sub>1</sub>) a 140 - 200 °C de la pieza moldeada en una atmósfera que contiene oxígeno, y

5 2d) dado el caso desaglutinación térmica a 200 - 600 °C de las cantidades residuales eventualmente presentes todavía de los componentes B<sub>1</sub>), B<sub>2</sub>), B<sub>3</sub>) y/o C),

o

• Variante 3 con los pasos de:

3a) extracción al menos parcial de los componentes aglutinantes B<sub>2</sub>) y B<sub>3</sub>) y dado el caso C) de la pieza moldeada mediante un disolvente en el cual es insoluble el componente B<sub>1</sub>),

10 3b) eliminación del disolvente de la pieza moldeada mediante secamiento,

3c) subsiguiente desaglutinación catalizada con ácido al menos parcialmente del componente B<sub>1</sub>) y cantidades residuales del componente B<sub>2</sub>) de la pieza moldeada y

3d) dado el caso desaglutinación térmica a 200 - 600 °C de las cantidades residuales eventualmente presentes todavía de los componentes B<sub>1</sub>), B<sub>2</sub>), B<sub>3</sub>) y/o C).

15

Fig. 1

