

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 740 984**

51 Int. Cl.:

C04B 35/634 (2006.01)

B22F 3/10 (2006.01)

C08L 59/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2012 PCT/IB2012/052418**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2012 WO12156905**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2012 E 12786522 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 2709967**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de componentes por procedimiento de moldeo por inyección de polvo**

30 Prioridad:

18.05.2011 EP 11166493

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

07.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TER MAAT, JOHAN;
BLÖMACHER, MARTIN y
WOHLFROMM, HANS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 740 984 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

Procedimiento para la fabricación de componentes por procedimiento de moldeo por inyección de polvo

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de cuerpos de moldeo metálicos por procedimiento de moldeo por inyección de polvo.

- 5 Los cuerpos de moldeo metálicos pueden producirse mediante moldeo por inyección de masas termoplásticas, las cuales, además de polvos metálicos, presentan un aglutinante orgánico. Se trata de masas de moldeo de polímeros orgánicos con alto nivel de carga. Después del moldeo por inyección, extrusión o compresión de la masa termoplástica para formar un denominado cuerpo verde, el aglutinante orgánico se elimina en su mayor parte y se obtiene un cuerpo marrón, que después se sinteriza.
- 10 Los primeros aglutinantes se basaban generalmente en mezclas de polietileno o polipropileno y cera. En primer lugar, se liberaron de la cera mediante fusión y el aglutinante residual se quemó en una etapa de pirólisis lenta. Para la fusión, las partes verdes deben almacenarse en un lecho de polvo, porque la resistencia verde no se da prácticamente por la fusión.
- 15 En el caso de sistemas de aglutinante posteriores, para la eliminación de aglutinante térmica se prescindió de la fusión debido al modo de proceder que requiere mucho tiempo.
- Habitualmente, un sistema de aglutinante para la eliminación de aglutinante térmica completo consta de varios componentes (por ejemplo, documento DE 199 25 197 A1). Estos componentes se liberan sucesivamente durante el calentamiento; a este respecto, los componentes más volátiles crean canales para los constituyentes de mayor peso molecular, que se descomponen solamente más tarde, a una temperatura superior.
- 20 Ambos procedimientos anteriormente mencionados son invariablemente lentos; la eliminación de aglutinante dura de 1 a 3 días. Debido a la larga permanencia en un intervalo de temperatura en el que el aglutinante se ha fundido hace tiempo, resulta prácticamente inevitable una deformación de las piezas conformadas por su propio peso. Sin embargo, ambos procedimientos se siguen utilizando ocasionalmente.
- 25 Una mejora son procedimientos (documentos US 4.197.118 A, EP 0 501 602 A2) en los que se elimina un componente de aglutinante (por ejemplo, ceras o polietilenglicol) mediante extracción con disolvente. El aglutinante residual insoluble restante (por ejemplo, polietileno) se elimina de la pieza conformada por descomposición térmica. Esta eliminación de aglutinante residual dura en general de 0,5 a 1 día y, por lo tanto, es algo más rápida que la eliminación de aglutinante térmica completa. Los sistemas de aglutinante usados contienen en general aproximadamente del 30 al 70 % en volumen del polímero soluble.
- 30 El documento WO 2012/123913 A2 describe un procedimiento adicional para la producción de cuerpos de moldeo metálicos o cerámicos a partir de una masa termoplástica que contiene un aglutinante B1) que contiene POM y otro aglutinante B2). La parte verde se trata primero con un disolvente para el componente de aglutinante B2) y después la pieza conformada seca se expone a una atmósfera que contiene ácido para eliminar el componente de aglutinante B1).
- 35 R. M. German ("Injection Molding of Metals and Ceramics", MPIF 1997, capítulo 7, página 178) enseña que, con la eliminación de aglutinante mediante disolvente, el límite inferior para una eliminación practicable del componente de aglutinante soluble de un aglutinante multicomponente asciende al 30 % en volumen. Frecuentemente, el componente soluble constituye dos tercios del aglutinante; el límite superior se indica con el 98 %.
- 40 El documento WO 2011/016718 A1 describe un procedimiento para la producción de cuerpos de moldeo metálicos o cerámicos, en el cual a partir de un polvo de sinterización metálico o cerámico con una mezcla de aglutinante de un polímero tal como, por ejemplo, polioximetileno (POM o incluso poliacetil) y un disolvente no polimérico para el polímero (masa molecular < 300 g/mol, punto de fusión > TA) se forma una masa de moldeo. El aglutinante contiene preferentemente en cada caso al menos el 5 % en peso del polímero y del disolvente no polimérico. El disolvente no polimérico se evapora (por ejemplo, de 69 a 130 °C) o puede disolverse o diluirse de la masa de moldeo con otro disolvente. El polímero restante se elimina por una eliminación de aglutinante térmica, preferentemente por encima de 200 °C. En los ejemplos con un polvo de metal, POM como componente de aglutinante además de caprolactama (porcentajes en peso 50:50), solo se revela la eliminación de aglutinante térmica de 2 pasos con una evaporación del disolvente a una temperatura de 69 a 130 °C y una eliminación de aglutinante térmica de ≥ 240 °C. Una desventaja de este procedimiento es que tales aglutinantes ya evaporan el disolvente no polimérico cuando se mezclan con el polvo de sinterización y durante el procesamiento en la máquina de moldeo por inyección. El componente de bajo peso molecular se exuda sobre la superficie de la parte verde y ensucia el molde del moldeo por inyección. Aparte de eso, la resistencia de la parte verde se reduce considerablemente.
- 45
- 50
- 55 En un procedimiento adicional para la producción de cuerpos de moldeo metálicos o cerámicos, en primer lugar se elimina catalíticamente un componente de aglutinante (generalmente polioximetileno) de la masa de moldeo y después se elimina térmicamente un componente de aglutinante restante adicional de un polímero estable en ácido. La eliminación de aglutinante catalítica puede realizarse por el tratamiento de la masa de moldeo en una atmósfera

gaseosa que contiene ácido a temperatura elevada. A este respecto, por ejemplo, los homopolímeros o copolímeros de polioximetileno se despolimerizan sin residuo. El componente de aglutinante restante, cuyo contenido residual de aglutinante asciende solo alrededor del 10 % de la cantidad de aglutinante inicialmente presente, se elimina después térmicamente a 250-500 °C en el plazo de aproximadamente 3 a 6 horas.

5 El documento EP2043802B1 describe un procedimiento para producir una masa termoplástica, que contiene como componentes esenciales A) del 40 al 70 % en volumen de un metal pulverulento sinterizable o de una aleación metálica pulverulenta 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 homopolímeros 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-dioxepano o poli-1,3-dioxolano o sus mezclas como aglutinante,
10 dando por resultado la suma de los porcentajes en peso de los componentes B1, B2 y B3 el 100 %, y C) del 0 al 5 % en volumen de un agente auxiliar de dispersión, caracterizado porque a1) el componente B) se funde a temperaturas de 150 a 220 °C y a continuación b1) el componente A), dado el caso, junto con el componente C), se dosifica a temperaturas en el mismo intervalo que en la etapa a) a la corriente de masa fundida del componente B), o a2) los componentes B) y C) se funden en presencia del componente A) a temperaturas de 150 a 220 °C.

15 Resultan adecuados para los procedimientos anteriormente mencionados con eliminación de aglutinante con catalización ácida y térmica para la producción de cuerpos de moldeo metálicos o cerámicos, por ejemplo, sistemas de aglutinante que contienen una mezcla de homopolímeros o copolímeros de polioximetileno (= POM) y un polímero inmisible con ellos, tales como poliolefinas, en particular polietileno y polipropileno, o incluso polímeros de ésteres de ácido metacrílico tales como PMMA (documento EP 0 465 940 A1). Además, sistemas de aglutinante adecuados
20 contienen como componente de aglutinante adicional, además de POM, un sistema polimérico de politetrahidrofurano y al menos un polímero de olefinas C₂₋₈, monómeros vinilaromáticos, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C₁₋₈ alifáticos, alquileteres de vinilo C₁₋₈ o (met)acrilato de alquilo C₁₋₁₂ (documento DE 100 19 447 A1) o un sistema polimérico de olefinas C₂₋₈ y poli-1,3-dioxepano o poli-1,3-dioxolano (documento WO 2008/006776 A1).

25 También se describe una eliminación de aglutinante completamente térmica con aglutinantes de polioximetileno en el ejemplo de polvos cerámicos a temperaturas de 160 a 220 °C en presencia de aire o de 300 a 360 °C en presencia de nitrógeno (documentos US 5.080.846 A y WO 91/07364 A1).

Y. Kankawa (*Journal of the Japan Society of Powder Metallurgy* 43/7 (1996) 840 a 845) informa sobre investigaciones de una eliminación de aglutinante térmica en aire de un polvo de metal (SUS316L) con, entre otras cosas, poliacetal como componente de aglutinante a entre 300 y 320 °C.

30 Como ya se ha expuesto anteriormente, la eliminación de aglutinante puramente térmica es muy lenta y la deformación de los cuerpos de moldeo ocurre con mucha frecuencia, puesto que las temperaturas durante la eliminación de aglutinante térmica (> 200 °C) de las masas de moldeo metálicas en un intervalo de temperatura están muy por encima del intervalo de fusión del poliacetal (160 a 170 °C).

35 Aparte de eso, la eliminación de aglutinante térmica en una atmósfera que contiene oxígeno cuando se usan polvos de metal, a diferencia de los polvos cerámicos, representa un problema, porque la superficie del polvo generalmente se oxida durante el proceso y, con ello, se ve afectada la calidad e integridad de la pieza conformada sinterizada.

Por eso, el objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de cuerpos de moldeo metálicos que no posea las desventajas anteriormente mencionadas.

40 El objetivo se resuelve por el procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con la reivindicación 1. Ahora se ha descubierto sorprendentemente que es posible obtener cuerpos de moldeo metálicos con calidad e integridad mejoradas mediante la combinación de una eliminación de aglutinante mediante disolvente seguida de una eliminación de aglutinante térmica residual en una atmósfera que contiene oxígeno a partir de masas de moldeo que contienen polvo de metal y sistemas de aglutinante a base de poliacetal.

45 El objeto de la invención un procedimiento para producir un cuerpo de moldeo metálico a partir de una masa termoplástica mediante moldeo por inyección o extrusión para formar una pieza conformada, eliminación del aglutinante y sinterizado, caracterizado porque se utiliza una masa termoplástica que contiene

A) del 40 al 65 % en volumen, al menos de un polvo de metal sinterizable A,
B) del 35 al 60 % en volumen de una mezcla de

50 B₁) del 50 al 95 % en peso de uno o varios homopolímeros o copolímeros de polioximetileno;
B₂) del 5 al 50 % en peso de un polímero homogéneamente disuelto en B₁) o dispersado con un tamaño de partícula promedio de menos de 1 µm en B₁), seleccionado de poliuretanos alifáticos, poliepóxidos alifáticos no reticulados, poliéteres, poliamidas alifáticas, poliácridatos y sus mezclas,

como aglutinante, y

55 C) del 0 al 5 % en volumen de un agente auxiliar de dispersión, no sobrepasando la suma de los componentes A), B) y C) el 100 % en volumen; y para eliminar el aglutinante

- a) la pieza conformada se trata con un disolvente, que extrae los componentes de aglutinante B₂) y, dado el caso, C) de la pieza conformada, y en el que el componente de aglutinante B₁) es insoluble,
 b) después el disolvente se elimina de la pieza conformada por secado, y
 5 c) la pieza conformada se trata térmicamente a 140-200 °C, preferentemente 140-170 °C, en una atmósfera que contiene oxígeno, mediante lo cual el componente de aglutinante B₁) se elimina hasta al menos el 20 % en peso, preferentemente hasta al menos el 50 % en peso, más preferentemente hasta al menos el 85 % en peso, de la pieza conformada,
- no realizándose a continuación de la etapa b) ningún tratamiento de la pieza conformada en una atmósfera que contiene ácido.
- 10 Los homopolímeros o copolímeros de polioximetileno (POM) se conocen como tales y están disponibles comercialmente. Los homopolímeros se preparan habitualmente por polimerización de formaldehído o trioxano, preferentemente en presencia de catalizadores adecuados. En el contexto de la invención, copolímeros de polioximetileno preferentes contienen asimismo trioxano y otros formales cíclicos o lineales u otras fuentes de formaldehído como monómeros principales. El término monómeros principales debería expresar que el porcentaje de
 15 estos monómeros en la cantidad total de monómeros, así, la suma de monómeros principales y comonómeros, es mayor que el porcentaje de comonómeros en la cantidad total de monómeros. En general, tales polímeros POM presentan al menos el 50 % en moles de unidades repetitivas -CH₂O- en la cadena principal del polímero. Copolímeros de polioximetileno adecuados se describen en el documento EP-A 0 446 708 (página 3, línea 39 hasta página 4, línea 31).
- 20 El porcentaje del componente B₁) asciende preferentemente del 65 al 85 % en peso, con respecto a la cantidad total del aglutinante B).
- El porcentaje del componente B₂) asciende preferentemente del 15 al 35 % en peso, con respecto a la cantidad total del aglutinante B).
- 25 Como componente B₂) se utilizan polímeros seleccionados de poliuretanos alifáticos, poliepóxidos alifáticos no reticulados, poliéteres, poliamidas alifáticas, poliacrilatos y mezclas. Los polímeros B₂) anteriormente mencionados se describen asimismo en el documento EP-A 0 446 708 (página 4, línea 34 hasta página 7, línea 12).
- Resultan especialmente preferentes entre los polímeros B₂) mencionados anteriormente poliéteres, en particular poli(óxidos de alquileo C₂-C₆), tales como óxido de polietileno (PEO), óxido de polipropileno, poli-1,3-dioxepano (PDX), poli-1,3-dioxano, poli-1,3-dioxolano, politetrahidrofurano (PTHF) y/o sus mezclas, preferentemente con pesos
 30 moleculares promedios (valor medio en peso) en el intervalo de 600 a 100 000 g/mol, más preferentemente de 2000 a 50 000. Los productos correspondientes están disponibles comercialmente, o los procedimientos de producción correspondientes discurren de manera similar a los descritos para los copolímeros de polioximetileno y son conocidos por el experto, de manera que en este caso resultan superfluas indicaciones más detalladas. También pueden utilizarse mezclas de diferentes poliéteres y/o poliéteres de diferentes pesos moleculares.
- 35 Por el polvo de metal sinterizable A deben entenderse polvo de metal, polvo de aleación metálica, polvo de carbonilo metálico y/o mezclas de los mismos.
- Como metales que pueden estar presentes en forma de polvo cabe mencionar, por ejemplo, aluminio, hierro, en particular polvo de hierro carbonilo, cromo, cobalto, cobre, níquel, silicio y titanio. Como aleaciones de metal pulverulentas hay que mencionar, por ejemplo, aceros de alta o baja aleación así como aleaciones de metal a base
 40 de aluminio, hierro, titanio, cobre, níquel, tungsteno o cobalto. A este respecto, pueden utilizarse tanto polvo de aleaciones ya terminadas como mezclas de polvo de los componentes de aleación individuales.
- Los tamaños de grano de los polvos ascienden preferentemente de 0,1 a 50 µm, más preferentemente de 0,3 a 30 µm.
- El agente auxiliar dispersante presente dado el caso como componente C) puede estar seleccionado a partir de
 45 agentes auxiliares dispersantes conocidos. Ejemplos son óxido de polietileno oligomérico con un peso molecular promedio de 200 a 600, ácido esteárico, amida de ácido esteárico, ácido hidroxisteárico, alcoholes grasos, sulfonatos de alcoholes grasos y copolímeros en bloque de óxido de etileno y de propileno, así como poliisobutileno.
- Adicionalmente, las masas termoplásticas también pueden contener aditivos habituales y agentes auxiliares de procesamiento, que influyen favorablemente en las propiedades reológicas de las mezclas durante la conformación.
- 50 La preparación de la masa termoplástica utilizada en el procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse de una manera habitual en una amasadora o extrusora a temperaturas de 150 a 200 °C (cf. el documento EP-A-0 413 231). Después de enfriar la masa, esta puede granularse. De acuerdo con una forma de realización preferente, la preparación de la masa termoplástica que va a conformarse puede realizarse fundiendo los componentes B) y mezclando los componentes A) y, dado el caso, C). Por ejemplo, el componente B) puede fundirse en una extrusora de doble tornillo sin fin a temperaturas de preferentemente 150 a 220 °C, en particular de 170 a 200 °C. El componente
 55 A) se dosifica a continuación a temperaturas en el mismo intervalo en la cantidad requerida a la corriente de masa fundida del componente B). Ventajosamente, el componente A) contiene en la superficie el o los agente(s) auxiliar(es)

dispersante(s) C). Sin embargo, la preparación de las masas termoplásticas también puede realizarse fundiendo los componentes B) y C) en presencia del componente A) a temperaturas de 150 a 220 °C.

5 Para la conformación de la masa de moldeo termoplástica mediante moldeo por inyección, pueden utilizarse las máquinas de moldeo por inyección de tornillo sin fin y pistón habituales. La conformación se realiza generalmente a temperaturas de 175 a 200 °C y presiones de 3000 a 20 000 kPa en moldes que presentan una temperatura de 60 a 140 °C.

10 Las piezas en verde desmoldadas se tratan luego, según el procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con la etapa a), con un disolvente. A este respecto, la elección del disolvente depende de la naturaleza química del componente de aglutinante B₂). En lo sucesivo, se indican solo a modo de ejemplo disolventes para algunos componentes de aglutinante B₂); los disolventes para otros componentes de aglutinante B₂) deberían ser conocidos por el experto. También pueden usarse mezclas de disolventes adecuados. Los poliacrilatos (por ejemplo, PMMA) y las poliamidas son generalmente solubles en los siguientes disolventes: éteres tales como éter dietílico o tetrahydrofurano, cetonas tales como metiletilcetona o acetona, ésteres tales como butirolactona y alcoholes C₁-C₄ tales como etanol.

15 Poliéteres tales como politetrahydrofurano, poli-1,3-dioxepano, poli-1,3-dioxolano, óxido de polietileno u óxido de polipropileno pueden disolverse, por ejemplo, en disolventes tales como tetrahydrofurano o acetona y en alcoholes C₁-C₆ tales como etanol e isopropanol; el óxido de polietileno también puede disolverse en agua.

20 El tratamiento de la pieza conformada con un disolvente de acuerdo con la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en instalaciones disponibles comercialmente con circuito de disolvente cerrado para la purificación de piezas de trabajo procesadas contaminadas con lubricantes, descritas a modo de ejemplo en el documento DE-A 43 371 29. Preferentemente, para acelerar el procedimiento de disolución, la etapa a) se realiza a temperatura elevada, es decir, a una temperatura por encima de la temperatura ambiente hasta el punto de ebullición del disolvente, en particular a una temperatura de 40 a 120 °C. De manera especialmente preferente, la etapa a) se realiza a la temperatura de ebullición del disolvente a reflujo.

25 Los homo- y copolímeros de polioximetileno (POM) utilizados como componente como aglutinante B₁) o aglutinante residual para la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención son resistentes hasta 120 °C contra prácticamente todos los disolventes comunes y garantizan incluso a temperaturas más altas hasta 120 °C una resistencia muy alta.

30 Resulta ventajoso si en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención durante la extracción existe una gran diferencia de concentración entre el componente de aglutinante soluble B₂) en la pieza conformada y el disolvente. Esto último puede lograrse porque se reemplaza el disolvente cargado frecuentemente por disolvente nuevo y/o el extracto disuelto se evacúa rápidamente, por ejemplo, mediante una circulación de la superficie del material de extracción.

35 El tratamiento con un disolvente de acuerdo con la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente hasta que el componente de aglutinante B₂) está eliminado al menos hasta el 75 % en peso, preferentemente hasta el 85 % en peso, más preferentemente hasta el 90 % en peso, de la pieza conformada. Este estado se alcanza generalmente después de 4 a 48 horas. La duración del tratamiento requerida depende de la temperatura de tratamiento, de la calidad del disolvente para el componente de aglutinante B₂), del peso molecular del componente B₂), así como del tamaño del cuerpo de moldeo.

40 Después de la extracción (etapa a)), las partes verdes, que ahora son porosas y saturadas con disolvente, deben secarse. El secado de la pieza conformada ocurre preferentemente de manera convencional, por ejemplo, con ayuda de un horno de secado al vacío, un armario térmico o un horno de circulación, de acuerdo con la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención. Sin embargo, el secado también puede estar integrado ventajosamente en la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención. En este caso, tanto el secado como la eliminación de aglutinante térmica residual puede realizarse en la misma instalación, por ejemplo, en un horno de circulación, mediante lo cual no se requiere una recarga de las piezas conformadas entre el secado y la eliminación de aglutinante térmica.

50 Preferentemente, el disolvente se elimina en una etapa b) separada. A este respecto, la temperatura de secado se basa en la temperatura de ebullición del disolvente, pero preferentemente se elige un poco más baja para evitar el riesgo de un proceso de secado repentino o demasiado rápido con posibles consecuencias negativas para la calidad de la parte verde. Habitualmente, el secado de acuerdo con la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención se completa de 0,5 a 8 h.

55 La eliminación de aglutinante térmica c) de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar en instalaciones de hornos en las que las piezas en verde se exponen en una atmósfera que contiene oxígeno durante un período definido de una temperatura adecuada en el intervalo de 140 a 200 °C. La construcción y los materiales del horno deben garantizar que la temperatura en el volumen del horno sea la misma en todas partes, y se logra una buena transmisión de calor a las piezas conformadas a las que va a realizarse la eliminación de aglutinante. En particular, deben evitarse los puntos fríos en el interior del horno para impedir la condensación de los productos de

descomposición. Por una atmósfera que contiene oxígeno debe entenderse una mezcla gaseosa de un gas inerte tal como nitrógeno o argón con del 1 al 100 % en volumen de oxígeno, resultando preferente aire. En el caso de hornos por lotes, se conocen por el estado de la técnica elementos fijos o elementos de circulación que se ocupan de una distribución y turbulencia uniformes de la atmósfera del horno, de manera que todos los cuerpos de moldeo estén sujetos a condiciones de temperatura lo más idénticas posibles.

Un horno preferente es un horno de circulación convencional para tratamientos térmicos. En particular, en el caso de mayor carga del horno, además de la turbulencia del gas, es necesario un suministro de gas de afino suficiente (al menos un intercambio de diez veces) para diluir suficientemente (< 4 % en volumen) el producto de descomposición formaldehído y, con ello, mantener el horno en un estado de funcionamiento seguro, puesto que, por ejemplo, las mezclas de aire/formaldehído son inflamables.

La eliminación de aglutinante térmica residual de acuerdo con la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo hasta que el componente de aglutinante B₁) está eliminado al menos hasta el 20 % en peso, preferentemente hasta el 50 % en peso, más preferentemente hasta el 85 % en peso, de la pieza conformada.

Puede que no ser deseable eliminar térmicamente la cantidad total existente de poliacetal, puesto que habitualmente los componentes con eliminación de aglutinante todavía deben trasladarse a otro horno para el sinterizado y la resistencia de la pieza conformada puede ser insuficiente. En tales casos, la eliminación de únicamente del 20 al 50 % de la cantidad máxima del componente de aglutinante B₁) puede ser más oportuna; el residuo restante de estabilización puede eliminarse térmicamente en el horno de sinterización con un ciclo adaptado.

Los cuerpos de moldeo metálicos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con la invención están oxidados solo superficialmente debido a las bajas temperaturas usadas durante la eliminación de aglutinante térmica en comparación con el estado de la técnica, y poseen mejor calidad e integridad que los cuerpos de moldeo metálicos que se produjeron de acuerdo con el estado de la técnica.

La invención se explica con más detalle a continuación mediante ejemplos.

En los siguientes ejemplos, las masas de ensayo se mezclaron en un mezclador de cono y se homogeneizaron y granularon en una extrusora de laboratorio calentada a 190°C.

Ejemplo 1

La masa de moldeo 1 presentó la siguiente composición:

- el 56,75 % en volumen de una mezcla del 98 % en peso de polvo de hierro carbonilo y el 2 % en peso de polvo de níquel carbonilo
- el 43,25 % en volumen de aglutinante, que contiene
 - + el 90 % en peso de polioximetileno con el 2 % en moles de 1,3-dioxepano
 - + el 10 % en peso de óxido de polietileno (PEO) con una masa molar de 2000, protegidos con grupo terminal por metilación

Ejemplo 2

La masa de moldeo 2 presentó la siguiente composición:

- el 56,75 % en volumen de una mezcla del 98 % en peso de polvo de hierro carbonilo y el 2 % en peso de polvo de níquel carbonilo
- el 43,25 % en volumen de aglutinante, que contiene
 - + el 80 % en peso de polioximetileno con el 2 % en moles de 1,3-dioxepano
 - + el 20 % en peso de óxido de polietileno (PEO) con una masa molar de 2000, protegidos con grupo terminal por metilación

Ejemplo 3

La masa de moldeo 3 presentó la siguiente composición:

- el 56,75 % en volumen de una mezcla del 98 % en peso de polvo de hierro carbonilo y el 2 % en peso de polvo de níquel carbonilo
- el 43,25 % en volumen de aglutinante, que contiene
 - + el 50 % en peso de polioximetileno con el 2 % en moles de 1,3-dioxepano
 - + el 50 % en peso de óxido de polietileno (PEO) con una masa molar de 2000, protegidos con grupo terminal por metilación

Ejemplo 4

La masa de moldeo 4 presentó la siguiente composición:

- el 56,75 % en volumen de una mezcla del 98 % en peso de polvo de hierro carbonilo y el 2 % en peso de polvo de níquel carbonilo
- el 43,25 % en volumen de aglutinante, que contiene
 - 5 + el 90 % en peso de polioximetileno con el 2 % en moles de 1,3-dioxepano
 - + el 10 % en peso de politetrahidrofurano (PTHF) con una masa molar de 2000

Ejemplo 5

La masa de moldeo 5 presentó la siguiente composición:

- 10 - el 64 % en volumen de un polvo de metal de la composición 17-4PH (norma DIN 1.4542) con un tamaño de grano promedio de 7 μm
- el 36 % en volumen de aglutinante, que contiene
 - + el 80 % en peso de polioximetileno con el 2 % en moles de 1,3-dioxepano
 - + el 20 % en peso de poli-1,3-dioxepano (PDX) con una masa molar de 34 000

Ensayos de moldeo por inyección en componentes reales

- 15 La investigación de la idoneidad general de las masas de ensayo se realizó con un componente complejo y pesado, una bisagra de geometría compleja moldeada por inyección con dos mazarotas de banda en las posiciones 1 (figura 1: vista superior, vista en planta inferior del componente).

La longitud del componente ascendió a 100 mm, el peso de la parte sinterizada obtenida fue de aproximadamente 34 g para los ejemplos de polvo de metal 1 a 5.

- 20 Con ello, está asegurado que los resultados de los ensayos también son relevantes para la práctica, pues el peso de este componente está por encima del promedio de los altos requisitos en la resistencia después de la eliminación de aglutinante.

Investigación del procesamiento en la máquina de moldeo por inyección

- 25 Las masas de ensayo se fundieron en el cilindro de la máquina de moldeo por inyección a 190 °C, el molde de moldeo por inyección se atemperó a 135 °C. En general, la presión de inyección requerida fue de aproximadamente 1900 bar, únicamente la masa de ensayo 3 con un alto contenido de PEO y la menor masa molecular 2000 pudo procesarse a 1100 bar.

- 30 Las masas de ensayo diferían en el tiempo de enfriamiento requerido antes del desmoldeo. Las masas de ensayo con un mayor porcentaje de aglutinantes secundarios (30 % y más) fueron algo más blandas y requirieron un mayor tiempo de enfriamiento para poder eliminar de manera intacta la parte verde; las partes verdes también mostraron marcas de colada algo intensas en la superficie. La masa de ensayo 3 con un contenido del 50 % de PEO tuvo que desmoldarse y manejarse con más cuidado debido a la reducción de la resistencia de la parte verde y, por eso, se utiliza como límite superior para el componente de aglutinante B₂).

Para todas las masas de ensayo, el procesamiento fue posible sin ningún problema especial.

- 35 Investigación de la eliminación de aglutinante y del sinterizado

Las partes verdes producidas a partir de las masas de ensayo se pretrataron en un disolvente, después se realizó la eliminación de aglutinante residual térmicamente de la pieza conformada y se sinterizó.

- 40 Para la eliminación de aglutinante mediante disolvente, las partes verdes se sometieron a reflujo en un matraz de tres cuellos agitado en acetona hirviendo. Las partes verdes de los ejemplos 1 a 4 se extrajeron, secaron y pesaron después de 7 h, 14 h, 21 h y 28 h de almacenamiento en el disolvente. Las partes verdes del ejemplo 5 solo se volvieron a pesar al final del almacenamiento (28 h).

La tabla 1 muestra los resultados con respecto a la pérdida de peso como porcentaje del teórico en la eliminación de aglutinante primaria mediante disolvente con acetona:

Tabla 1

Ejemplo	Polvo de metal	Composición del aglutinante (% en peso)	Pérdida de peso de la pieza conformada (% del teórico)			
			7 h de acetona	14 h de acetona	21 h de acetona	28 h de acetona
1	Fe/Ni	POM - 10 % PEO 2000	59	77	84	89
2	Fe/Ni	POM - 20 % PEO 2000	70	85	92	95
3	Fe/Ni	POM - 50 % PEO 2000	71	85	94	97
4	Fe/Ni	POM - 10 % PTHF 2000	69	81	85	88
5	17-4PH	POM - 20 % PDX 34000				90

5 Se reconoce que ya con un contenido de aglutinante del 20 % en peso del componente B₂) se alcanza la máxima velocidad de eliminación de aglutinante en el disolvente en ebullición; el ejemplo 3 con el contenido más alto de PEO ya no es significativamente más rápido en cuanto al proceso de disolución. Incluso al 10 % en peso del componente B₂) (ejemplo 1), la eliminación es asombrosamente rápida.

La eliminación de aglutinante térmica posterior de las piezas conformadas se realizó en un horno de circulación de aire de 50 l a temperaturas de hasta como máximo 170 °C; se enjuagó con 500 l/h de aire. Se usó el siguiente programa de calentamiento:

Paso	T1	T2	Velocidad de calentamiento	Tiempo de permanencia a T ₂
	[°C]	[°C]	[°C/h]	[h]
0	TA	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
6	170	170 -		39

10 Como ejemplos comparativos 1 y 2, se ofrecieron partes verdes sin eliminación de aglutinante previa con un disolvente con una composición de acuerdo con los ejemplos 1 y 5 para la eliminación de aglutinante térmica. Los valores para la pérdida de peso de la pieza conformada de polioximetileno obtenidos con el programa de calentamiento anteriormente mencionado se deducen de la tabla 2. En la última columna, se indica la pérdida de peso teóricamente alcanzable calculada a partir del contenido de polioximetileno.

Tabla 2

Ejemplo	Metal	Pérdida de peso [%]						Teórico [%]
		140 °C 6 h	150 °C 16 h	160 °C 1 h	170 °C 1 h	170 °C 5 h	170 °C 39 h	
1	Fe/Ni	3,4	6,9	7,9	9,3	10,8	10,7	10,9
2	Fe/Ni	3,8	6,9	7,8	8,8	9,8	9,7	10,0
3	Fe/Ni	2,9	5,5	6,1	7,2	7,8	7,6	7,9
4	Fe/Ni	3,2	6,5	7,8	9,3	10,8	10,7	10,9
5	17-4PH	1,4	2,1	2,3	4,1	6,3	7,3	7,4
Comp. 1	Fe/Ni	-	-	-	-	0,2	10,3	10,9
Comp. 2	17-4PH	-	-	-	0,1	0,7	7,1	7,4

15 Sin eliminación de aglutinante mediante disolvente (véanse ensayos comparativos 1 y 2), la degradación del polioximetileno comienza lentamente a 170 °C. En el caso de piezas conformadas que, según el procedimiento de acuerdo con la invención, se sometieron en primer lugar a una eliminación de aglutinante mediante disolvente previa y a una eliminación de aglutinante térmica posterior (véanse los ejemplos 1-5), la eliminación de aglutinante térmica en aire comienza aproximadamente a 140 °C. Este efecto es especialmente sorprendente, porque el polioximetileno
20 aún no se ha fundido a esta temperatura. De ello resulta una ventaja técnica considerable, porque la deformación plástica habitual descrita por una fusión del aglutinante residual antes de la descomposición térmica real ahora no puede tener lugar en absoluto.

25 Todas las partes verdes con eliminación de aglutinante mediante disolvente previa estaban libres de defectos después de la eliminación de aglutinante térmica residual en aire, pero ligeramente oxidadas en la superficie. Esto último se manifestó mediante una coloración parda de las piezas conformadas de acuerdo con los ejemplos 1 a 4 y mediante un matiz verdoso de la pieza conformada de acuerdo con el ejemplo 5, así como por un aumento de peso de las piezas conformadas de acuerdo con los ejemplos 1 a 4 del nivel de calentamiento 5 al nivel de calentamiento 6. La eliminación

de aglutinante térmica de las partes verdes con eliminación de aglutinante previa se completa fundamentalmente después del nivel de calentamiento 5.

5 Por el contrario, las partes verdes sin eliminación de aglutinante mediante disolvente previa de acuerdo con los ejemplos comparativos 1 y 2 después de la eliminación de aglutinante térmica aproximadamente completa en el nivel de calentamiento 6 mostraron defectos típicos graves tales como burbujas superficiales e incluso grietas en los lugares más gruesos.

10 Las piezas conformadas obtenidas según el procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con los ejemplos 1 a 4 se sinterizaron después del nivel de calentamiento 5 en el horno de sinterización de 30 l con revestimiento de molibdeno y elementos sinterizados de molibdeno con hidrógeno de calidad 4.8 de la notación por puntos. La resistencia después de la eliminación de aglutinante completa fue suficiente para la recarga; también podría manejarse con las piezas conformadas.

La curva de sinterización fue como sigue:

- 15
- Temperatura ambiente hasta 600 °C a 5 °C/min
 - Tiempo de mantenimiento a 600 °C: 1 h
 - 600 °C a 1280 °C a 5 °C/min
 - Tiempo de mantenimiento a 1280 °C: 1 h
 - Enfriamiento a 5 °C/min hasta 1000 °C
 - Horno apagado, enfriamiento natural.

20 Con este programa de sinterización, fue posible para todas las masas de moldeo de acuerdo con los ejemplos 1 a 4 alcanzar una buena densidad de sinterización de al menos 7,60 g/cm³. La oxidación observada después de la eliminación de aglutinante térmica residual se redujo completamente y las partes sinterizadas estaban pulidas.

Las piezas conformadas de acuerdo con el ejemplo 5 obtenidas según el procedimiento de acuerdo con la invención se sinterizaron asimismo después del nivel de calentamiento 5 en el mismo horno de sinterización con hidrógeno de calidad 4.8. La curva de sinterización fue como sigue:

- 25
- Temperatura ambiente hasta 600 °C a 5 °C/min
 - Tiempo de mantenimiento a 600 °C: 1 h
 - 600 °C a 1380 °C a 5 °C/min
 - Tiempo de mantenimiento a 1380 °C: 1 h
 - Enfriamiento a 5 °C/min hasta 1000 °C
 - Horno apagado, enfriamiento natural.
- 30

También en este caso pudieron obtenerse partes sinterizadas intactas y pulidas, siempre que los componentes con eliminación de aglutinante de hasta el 85 %, que solo presentaban una resistencia muy baja, no tuvieran que tocarse antes del sinterizado. Las partes sinterizadas lograron una buena densidad de sinterización de 7,68 g/cm³.

35 Con las partes verdes con eliminación de aglutinante mediante disolvente previa del ejemplo 5 se realizó a un ensayo adicional.

40 A las partes verdes en las partes verdes con eliminación de aglutinante previa en el disolvente se les realizó una eliminación de aglutinante térmicamente en aire durante 16 h a 140 °C. La pérdida de peso ascendió ahora al 2,2 %, así, el 30 % del valor máximo. Estas piezas conformadas con eliminación parcial de aglutinante ahora poseían una resistencia suficiente para la carga y ya no estaban visibles oxidadas. La sinterización de estas piezas conformadas se realizó con un programa de temperatura común ligeramente más lento para la sinterización de piezas conformadas con el 10 % de aglutinante residual bajo hidrógeno de calidad 4.8:

- 45
- Temperatura ambiente hasta 450 °C a 3 °C/min
 - Tiempo de mantenimiento a 450 °C: 1 h
 - 450 °C a 600 °C a 3 °C/min
 - Tiempo de mantenimiento a 600 °C: 1 h
 - 600 °C a 1380 °C a 5 °C/min
 - Tiempo de mantenimiento a 1380 °C: 1 h
 - Enfriamiento a 5 °C/min hasta 1000 °C
 - Horno apagado, enfriamiento natural.

50 Las partes sinterizadas estaban pulidas, libres de defectos y lograron una densidad final prácticamente idéntica de 7,66 g/cm³,

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar un cuerpo de moldeo metálico a partir de una masa termoplástica mediante moldeo por inyección o extrusión para formar una pieza conformada, eliminación del aglutinante y sinterizado, **caracterizado porque** se usa una masa termoplástica que contiene
- 5 A) del 40 al 65 % en volumen, al menos de un polvo de metal sinterizable A,
 B) del 35 al 60 % en volumen de una mezcla de
- B₁) del 50 al 95 % en peso de uno o varios homopolímeros o copolímeros de polioximetileno;
 B₂) del 5 al 50 % en peso de un polímero homogéneamente disuelto en B₁) o dispersado con un tamaño de
- 10 partícula promedio de menos de 1 µm en B₁), seleccionado de poliuretanos alifáticos, poliepóxidos alifáticos no reticulados, poliéteres, poliamidas alifáticas, poliacrilatos y sus mezclas, como aglutinante, y
- C) del 0 al 5 % en volumen de un agente auxiliar de dispersión,
- no sobrepasando la suma de los componentes A), B) y C) el 100 % en volumen; y para eliminar el aglutinante
- a) la pieza conformada se trata con un disolvente, que extrae los componentes de aglutinante B₂) y, dado el caso, el componente C) de la pieza conformada, y en el que el componente de aglutinante B₁) es insoluble,
- 15 b) después, el disolvente se elimina de la pieza conformada por secado, y
- c) la pieza conformada se trata térmicamente de 140 a 200 °C, preferentemente de 140 a 170 °C, en una atmósfera que contiene oxígeno, mediante lo cual el componente de aglutinante B₁) se elimina hasta al menos el 20 % en peso, preferentemente hasta al menos el 50 % en peso, más preferentemente hasta al menos el 85 % en peso, de la pieza conformada,
- 20 no realizándose a continuación de la etapa b) ningún tratamiento de la pieza conformada en una atmósfera que contiene ácido.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el porcentaje del componente de aglutinante B₂) asciende a del 15 al 35 % en peso.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el componente de aglutinante B₂) es un poliéter seleccionado del grupo que contiene óxido de polietileno, óxido de polipropileno, poli-1,3-dioxepano, poli-1,3-dioxano, poli-1,3-dioxolano, politetrahidrofurano (poli(óxido de tetrametileno)) y sus mezclas.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la etapa a) se realiza a una temperatura por encima de la temperatura ambiente hasta la temperatura de ebullición del disolvente.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque**, en la etapa a), el tratamiento con un disolvente se lleva a cabo hasta que el componente de aglutinante B₂) está eliminado al menos hasta el 75 % en peso, preferentemente hasta el 85 % en peso, de la pieza conformada.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque**, en la etapa c), el tratamiento térmico se realiza en un horno de circulación.

Fig. 1

