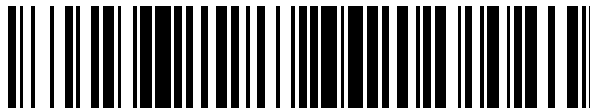


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 892**

51 Int. Cl.:

B22F 3/10	(2006.01)	C04B 35/565	(2006.01)
B22F 3/22	(2006.01)	C04B 35/58	(2006.01)
C04B 35/111	(2006.01)	C04B 35/581	(2006.01)
C04B 35/14	(2006.01)	C04B 35/583	(2006.01)
C04B 35/46	(2006.01)	C04B 35/584	(2006.01)
C04B 35/478	(2006.01)	C04B 35/638	(2006.01)
C04B 35/486	(2006.01)	C04B 35/634	(2006.01)
C04B 35/505	(2006.01)		
C04B 35/56	(2006.01)		
C04B 35/563	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2010 PCT/EP2010/058802**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2010 WO10149648**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2010 E 10726956 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2445670**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación continua de aglutinante por vía térmica de un compuesto termoplástico de moldeo**

30 Prioridad:

25.06.2009 EP 09163770

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TER MAAT, JOHAN HERMAN HENDRIK;
WOHLFROMM, HANS;
BLÖMACHER, MARTIN;
THOM, ARND y
KERN, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 741 892 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 eliminación continua de aglutinante por vía térmica de un compuesto termoplástico de moldeo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación continua de aglutinante por vía térmica de un cuerpo moldeado metálico y/o cerámico fabricado mediante moldeo por inyección, extrusión o compresión, usando un compuesto termoplástico, que como aglutinante contiene por lo menos un homo- o copolimerizado de polioximetileno. La invención se refiere además a un dispositivo para la ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención.

10 A los cuerpos moldeados metálicos y/o cerámicos, que como agente auxiliar (aglutinante) para el moldeo contienen un homo- o copolimerizado de polioximetileno (poliacetales), se les elimina el aglutinante después del moldeo, por regla general en una etapa catalítica de procedimiento, sin que el cuerpo moldeado cambie en sí mismo su forma. Al respecto, mediante contribución de un asociado de reacción como ácido clorhídrico o ácido nítrico en un gas de soporte, bajo condiciones de proceso adecuadas, en particular respecto a la temperatura, el aglutinante usado se descompone en componentes de bajo peso molecular, presentes en estado gaseoso y
15 mediante combustión éste es transformado en compuestos compatibles con el medio ambiente. En particular, el uso de asociados ácidos de reacción, como ácido nítrico, impone sin embargo elevadas exigencias de equipo sobre los hornos de eliminación del aglutinante usados y por ello su manipulación es laboriosa.

Entre otros, en los documentos EP 0 697 931 A1, EP 0 595 099 A1, EP 0 701 875 A1 y EP 0 652 190 A1 se encuentran ejemplos de una eliminación catalítica de aglutinante así.

20 Sin embargo, para materiales "lábil frente a los ácidos", como materiales que se en base a o contienen Cu-, Co-, Mg-, pero también MgO- o Si₃N₄, no siempre es adecuado el procedimiento de eliminación catalítica de aglutinante. Como alternativa a este procedimiento, pudo mostrarse en el pasado que los poliacetales pueden ser liberados también puros por vía térmica desde los cuerpos moldeados.

25 De este modo, el documento EP 0 114 746 A2 divulga un procedimiento para la eliminación térmica de aglutinante de cuerpos moldeados que contienen poliacetales, mediante calentamiento en una etapa del cuerpo moldeado obtenido después del moldeo por inyección (los denominados comprimidos no sinterizados), a una temperatura en el intervalo de 20 a 300 °C con una velocidad de calentamiento de 5 a 20 °C o > 100 °C por hora. Un procedimiento térmico de eliminación del aglutinante así tiene sin embargo, en particular para cuerpos moldeados grandes, como desventaja que pueden ocurrir ampollas y formación de grietas en el cuerpo moldeado, lo cual
30 frecuentemente hace inútil una parte moldeada así.

En el documento US 2008/0075620 y US2003/0220424 se divulgan procedimientos para la eliminación térmica de aglutinante de cuerpos moldeados que contienen poliacetales.

35 Por ello, es objetivo de la presente invención poner a disposición un procedimiento continuo, amigable con el medio ambiente, para la eliminación térmica de aglutinante, en el cual se eviten las desventajas mencionadas anteriormente del estado de la técnica.

Este objetivo es logrado mediante un procedimiento para la eliminación continua de aglutinante por vía térmica de un cuerpo moldeado metálico y/o cerámico fabricado mediante moldeo por inyección, extrusión o compresión, usando un compuesto termoplástico, que como aglutinante contiene por lo menos un homo- o copolimerizado de polioximetileno, en un horno de eliminación del aglutinante, que comprende las etapas de

40 (a) eliminación del aglutinante del cuerpo moldeado en un horno de eliminación del aglutinante a una temperatura que está 5 a 20 °C, preferiblemente 10 a 15 °C por debajo de la temperatura de una segunda etapa de temperatura, durante un intervalo de tiempo de 4 a 12 horas en una primera etapa de temperatura en atmósfera que tiene oxígeno,

45 (b) eliminación del aglutinante del cuerpo moldeado a una temperatura en el intervalo de > 160 a 200 °C durante un intervalo de tiempo de 4 a 12 h en atmósfera que tiene oxígeno, en una segunda etapa de temperatura, y

(c) eliminación del aglutinante del cuerpo moldeado a una temperatura en el intervalo de 200 a 600 °C durante un intervalo de tiempo de 2 a 8 h en una tercera etapa de temperatura, en atmósfera que tiene oxígeno o en atmósfera neutra o en atmósfera reductora,

50 en el que durante las etapas (a) y (b) del procedimiento, el cuerpo moldeado es transportado a través del horno de eliminación del aglutinante.

Si la etapa (c) del procedimiento como también las etapas (a) y (b) del procedimiento, son ejecutadas en atmósfera que tiene oxígeno, entonces de acuerdo con una forma preferida de realización de la invención, también esta etapa (c) del procedimiento es ejecutada en el horno de eliminación del aglutinante usado en las etapas (a) y (b) del procedimiento. Si esto no es tolerable, entonces de manera ventajosa se integra esta etapa del procedimiento en la etapa siguiente de sinterización.

Es decir, se estableció que el procedimiento de acuerdo con la invención hace posible la eliminación térmica de aglutinante continua de cuerpos moldeados, en el cual puede renunciarse al uso de asociados de reacción ácidos, como catalizadores para la descomposición del aglutinante.

La elección de la temperatura de la segunda etapa de temperatura, etapa (b) del procedimiento, está determinada por el tamaño de grano y densidad del empaquetado de los cuerpos moldeados. Además, tanto el aglutinante elegido como también la aleación juegan un papel importante en la elección de la temperatura de eliminación del aglutinante en la etapa (b) del procedimiento. Si por ejemplo el cuerpo moldeado es un cuerpo moldeado de cobre en POM, entonces la temperatura preferida en la etapa (b) del procedimiento es de aproximadamente 200 °C. El tiempo de retención es de 3 a 8 horas, preferiblemente 5 a 7 horas. Si se trata de una aleación W-Cu en POM con 10 % en peso de fracción de Cu, referida a la aleación, entonces la temperatura preferida en la etapa (b) del procedimiento es de aproximadamente 175 °C. El tiempo de retención es de 4 a 10 horas, preferiblemente 6 a 8 horas. Si se trata de una cerámica de ZrO₂ en POM, entonces la temperatura preferida en la etapa (b) del procedimiento es de aproximadamente 160 °C. El tiempo de retención es de 6 a 12 horas, preferiblemente 8 a 10 horas.

La tercera etapa de eliminación del aglutinante, etapa (c) del procedimiento, causa que los componentes orgánicos remanentes después de las etapas (a) y (b) del procedimiento, sean eliminados casi completamente de la parte moldeada. De manera ventajosa, mediante ello se disminuye notablemente la liberación de productos de descomposición que tienen carbono, de la parte moldeada durante la siguiente sinterización de la parte moldeada, mediante lo cual los hornos usados en la sinterización se ensucian claramente menos.

Además, de acuerdo con la presente invención se suministra un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados metálicos y/o cerámicos de un compuesto termoplástico, mediante

(d) moldeo del compuesto termoplástico mediante moldeo por inyección, extrusión o compresión hasta dar un comprimido no sinterizado,

(e) eliminación del aglutinante, como se describió anteriormente y

(f) subsiguiente sinterización del comprimido no sinterizado desprovisto de aglutinante en la etapa (e).

En el sentido de la presente invención bajo el concepto "hornos de eliminación del aglutinante" se entiende un horno o una instalación de hornos con una o varias cámaras. Los correspondientes hornos son descritos en más detalle en la parte siguiente de la descripción.

En el sentido de la presente invención, se entiende por cuerpos moldeados metálicos aquellos dispositivos, que son obtenibles mediante moldeo por inyección, extrusión o compresión de compuestos termoplásticos de moldeo que tienen polvo de metal. Son ejemplos de polvo de metal los polvos de Fe, Al, Cu, Nb, Ti, Mn, V, Ni, Cr, Co, Mo, W y Si. Así mismo, los polvos de metal pueden ser usados en forma de aleaciones, por ejemplo como aleaciones en base a cobre como latón, bronce, Monel^{MR} y aleaciones con una elevada fracción de Co, como Kovar^{MR} y Permendur^{MR}. Evidentemente pueden usarse también mezclas de los metales mencionados.

En el sentido de la presente invención, los cuerpos moldeados metálicos preferidos son aquellos que son obtenibles a partir de compuestos moldeados por inyección en polvo, de modo particular preferiblemente de compuestos moldeados por inyección en polvo de aleaciones a base de cobre como cobre puro, Monel^{MR} y aleaciones de W-Cu.

Se entiende por cuerpos moldeados cerámicos aquellas partes que son obtenibles mediante moldeo por inyección, extrusión o compresión de compuestos termoplásticos de moldeo de polvo cerámico con oxígeno, por ejemplo polvo de Al₂O₃, Y₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂ o Al₂TiO₅. Además, son adecuados polvos cerámicos sin oxígeno como Si₃N₄, SiC, BN, B₄C, AlN, TiC, TiN, TaC y WC. Evidentemente pueden usarse también mezclas de los materiales cerámicos mencionados en mezclas de cerámicos y metales, como por ejemplo metales duros (WC y Co).

En el sentido de la presente invención, los cuerpos moldeados cerámicos preferidos son aquellos que son obtenibles a partir de compuestos termoplásticos de moldeo que contienen Al₂O₃, ZrO₂ o Si₃N₄. También las mezclas de WC-Co representan, respecto a la reactividad previamente ya mencionada del Co, una mezcla de polvo de cerámica-metal preferida.

En el sentido de la presente invención, el concepto de "moldeo por inyección" (también denominado moldeo por inyección en polvo), "extrusión" y "compresión" significa procedimientos de la tecnología de los polvos, en particular de la metalurgia de polvos, en la cual por ejemplo mediante moldeo por inyección de un compuesto termoplástico para moldeo por inyección, que contiene polvo de metal o cerámico y una fracción de usualmente por lo menos 30 % en volumen de un aglutinante termoplástico, se genera un cuerpo moldeado a partir del cual a continuación se elimina el aglutinante, y el cual después de ello es sinterizado hasta dar la pieza de trabajo lista. El moldeo por inyección de polvo de metal combina las ventajas del moldeo por inyección o extrusión de la técnica conocida de los plásticos, con las de la metalurgia clásica de polvos. En la metalurgia de los polvos clásica (metalurgia de polvos, denominada también como "P/M") frecuentemente se añade polvo de metal con hasta 10 % en volumen de lubricante como aceite o cera, mediante compresión se lleva a la forma deseada y a continuación se sinteriza el comprimido no sinterizado. La ventaja de los procedimientos de metalurgia de polvos radica en la libertad en la elección de los materiales. Con ayuda del procedimiento de metalurgia de polvos pueden generarse en la sinterización de una mezcla de polvo de metal, materiales que no pueden ser fabricados con procedimientos de metalurgia de fusión. Una desventaja esencial de la metalurgia clásica de polvos mediante compresión y sinterización es que no son adecuados para la fabricación de piezas de trabajo con formas geométricas complejas. Por ejemplo mediante compresión y sinterización no pueden generarse formas con cortes posteriores, por consiguiente depresiones a través de la dirección de compresión. Por el contrario, en el moldeo por inyección puede generarse prácticamente cualquier forma. Contrario a ello, es una desventaja del moldeo por inyección de polvo de metal, que para piezas de trabajo grandes, ocasionalmente ocurren anisotropías en el molde de inyección y que tiene que ejecutarse una etapa separada para eliminar el aglutinante. Por ello, el moldeo por inyección de polvo de metal es aplicado predominantemente para piezas de trabajo relativamente pequeñas y con forma complicada.

Los homo- y copolímeros de polioximetileno mencionados como aglutinantes así como su preparación son conocidos por los expertos y están descritos en la literatura. Los homopolimerizados son preparados comúnmente mediante polimerización (usualmente polimerización catalizada) de formaldehído o trioxano. Para la preparación de los copolímeros de polioximetileno, como comonómeros se usa o se usan en la polimerización comúnmente un éter cíclico o varios éteres cíclicos, conjuntamente con formaldehído y/o trioxano, de modo que la cadena de polioximetileno con su serie de unidades de (-OCH₂-) está interrumpida por unidades en las cuales más de un átomo de carbono está dispuesto entre dos átomos de oxígeno. Son ejemplos de éteres cíclicos adecuados como comonómeros, óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, 1,3-dioxano, 1,3-dioxolano, dioxepan, oligo- y poliformales lineales como polidioxolano o polidioxepan así como terpolimerizados de oximetileno.

En general, el aglutinante consiste en por lo menos 80 % en peso de polioximetileno (POM), además pueden estar presentes otros polímeros, por ejemplo poliestireno, polipropileno, polietileno y copolímeros de etileno/vinilacetato y también otros aditivos eventualmente necesarios como dispersantes, agentes auxiliares de fluidez y agentes auxiliares para la separación del molde. En particular los otros polímeros mencionados, como poliestireno, polipropileno, polietileno y copolímeros de etileno/vinilacetato y también otros aditivos eventualmente necesarios como dispersantes, agentes auxiliares de fluidez y agentes auxiliares de separación del molde son eliminados de la parte moldeada en la etapa (c) de procedimiento del procedimiento de acuerdo con la invención.

Por ejemplo en los documentos EP 446 708 A2, EP 465 940 A2 y WO 01/81467 A1 se divulgan tales aglutinantes.

De acuerdo con la invención, la eliminación térmica de aglutinante continua es ejecutada en el horno de eliminación del aglutinante, aplicando el perfil de temperatura/tiempo definido en las etapas (a) (b) y (c) del procedimiento. Al respecto, la etapa (c) del procedimiento puede ser ejecutada en el mismo horno, en el cual se ejecutaron las etapas (a) y (b) del procedimiento. Sin embargo, la etapa (c) del procedimiento puede ser ejecutada también en un horno separado.

De acuerdo con una forma preferida de realización de la invención, las etapas (a), (b) y (c) del procedimiento son ejecutadas en el mismo horno de eliminación del aglutinante. De acuerdo con esta forma de realización de la invención, las partes moldeadas son movidas continuamente a través del horno, durante las etapas (a), (b) y (c) del procedimiento.

La eliminación térmica de aglutinante continua es ejecutada de acuerdo con la invención en atmósfera que tiene oxígeno, en presencia de oxígeno del aire o en particular en presencia de aire. En el sentido de la invención, el concepto de "atmósfera" o "atmósfera del horno" significa aire o aire que es calentado a la temperatura correspondiente y que rodea cuerpos moldeados durante la ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención.

De acuerdo con una forma preferida de realización de la invención, los cuerpos moldeados son rodeados por la corriente de la atmósfera del horno, por consiguiente de aire, durante las etapas (a) y (b) del procedimiento o

durante la etapa (a) del procedimiento o la etapa (b) del procedimiento. La velocidad de flujo elegida puede variar dentro de intervalos amplios y es en general > 1 m/s, preferiblemente > 3 m/s y de modo particular preferiblemente > 5 m/s. La cantidad de aire transportada al respecto a través del horno de eliminación del aglutinante depende al respecto de las dimensiones del horno y es en general de 1 a $50 \text{ m}^3/\text{h}$, preferiblemente 15 a $25 \text{ m}^3/\text{h}$.

- 5 De acuerdo con una forma preferida de realización de la invención, durante la etapa (c) del procedimiento los cuerpos moldeados están rodeados por la corriente de atmósfera del horno, en este caso de una atmósfera de gas inerte, por ejemplo de una atmósfera de nitrógeno o una atmósfera reductora, por ejemplo una atmósfera de hidrógeno. La velocidad elegida de la corriente puede variar en intervalos amplios y es en general > 1 m/s, preferiblemente > 3 m/s y de modo particular preferiblemente > 5 m/s. La atmósfera transportada al respecto a través del horno de eliminación del aglutinante depende al respecto de las dimensiones del horno y es en general 1 a $50 \text{ m}^3/\text{h}$, preferiblemente 15 a $25 \text{ m}^3/\text{h}$.

15 Durante el procedimiento de acuerdo con la invención, el(los) cuerpo(s) moldeado(s) son transportados continuamente durante las etapas (a) y (b) del procedimiento, a través del horno de eliminación del aglutinante. De acuerdo con otra forma preferida de realización de la invención, durante las etapas (a) (b) y (c) del procedimiento el(los) cuerpo(s) moldeado(s) son transportados continuamente a través del horno de eliminación del aglutinante. Al respecto, el cuerpo moldeado es transportado a través del horno de eliminación del aglutinante por ejemplo en un soporte de carga a lo largo de una ruta de transporte, en la cual para el transporte puede servir por ejemplo un transportador de banda, una pista de deslizamiento o pista de rodillos con dispositivo de expulsión, etc. Al respecto, el dispositivo puede exhibir una ruta de transporte o varias rutas de transporte dispuestas de modo paralelo. Los cuerpos moldeados que van a ser desprovistos de aglutinante, están dispuestos de manera conveniente en soportes de carga permeables a los gases, que se mueven sobre un transportador de banda o una pista de deslizamiento o pista de rodillos a través del horno de eliminación del aglutinante. Al respecto, de acuerdo con una forma de realización de la invención, varios soportes de carga pueden estar apilados uno sobre otro. Los soportes de carga son preferiblemente permeables a los gases y exhiben preferiblemente paredes laterales perforadas, mediante lo cual se garantiza un buen contacto de los cuerpos moldeados que van a ser desprovistos de aglutinante, con la atmósfera del horno.

20 La eliminación térmica de aglutinante continua tiene lugar en instalaciones de hornos, en las cuales los cuerpos moldeados, también denominados comprimidos no sinterizados, son abandonados en una atmósfera que tiene oxígeno, preferiblemente en atmósfera de aire, por intervalos definidos de tiempo a temperaturas definidas. Los hornos preferidos son hornos de eliminación del aglutinante, como se describen por ejemplo en los documentos WO 2006/134054 A2 o EP 1 898 170 A2, para la eliminación catalítica de aglutinante de partes moldeadas de PIM.

25 El horno de eliminación del aglutinante es, de acuerdo con una primera forma preferida de realización de la invención, un horno que atraviesan los cuerpos moldeados en una dirección de transporte, en el que son llevados por los intervalos previamente definidos de tiempo, a las temperaturas previamente definidas.

- 35 Al respecto, de acuerdo con una forma de realización de la invención, pueden estar presentes uno o varios dispositivos, que conducen un flujo de la atmósfera del horno dirigido de modo focalizado transversalmente a la dirección de transporte de los cuerpos moldeados.

40 Al respecto, los cuerpos moldeados que van a ser desprovistos de aglutinante son al respecto transportados distribuidos en cajas de transporte, de modo correspondiente a un tiempo adecuado de residencia a través del horno. Las cajas de transporte pueden estar diseñadas de modo que se facilita una circulación homogénea alrededor de los cuerpos moldeados que van a ser desprovistos de aglutinante. Al respecto, es conveniente que una caja de transporte exhiba un fondo permeable a los gases y paredes laterales permeables a los gases, mediante lo cual se alcanza un soplado transversal vertical de la caja de transporte y un flujo transversal pretendido del cuerpo moldeado.

45 En general una banda de transporte transporta, de modo correspondiente al tiempo de residencia que va a ajustarse, cajas de transporte que están dotadas con los cuerpos moldeados que van a ser desprovistos de aglutinante, a través del horno. Para ello, de acuerdo con una forma de realización de la invención, se prevé que en una introducción y retorno de la banda de transporte, las bandas estén separadas por ejemplo una de otra por una chapa perforada. De modo particular preferiblemente, la chapa perforada está reemplazada parcialmente o sobre la totalidad de la longitud de la banda de transporte, por una chapa cerrada. Con ello se minimiza un cortocircuito de la corriente de la atmósfera del horno dirigido desde abajo, en la zona del retorno de la banda de transporte. De manera ventajosa, las chapas deflectoras, que están provistas tanto en una zona superior del horno de eliminación del aglutinante como también en la zona de un transporte de la banda de transporte, reducen los flujos en cortocircuito mediante una reducción del corte transversal de flujo libre. Además, de acuerdo con una forma preferida de realización de la invención, definen una ruta de flujo de la atmósfera del horno dirigida de manera ampliamente vertical a la dirección de transporte y mejoran con ello la circulación alrededor de los cuerpos

moldeados que van a ser desprovistos de aglutinante.

Las chapas deflectoras, que están provistas en la zona inferior del horno de eliminación del aglutinante, en el cual corre la banda de transporte, fuerzan un flujo dirigido verticalmente hacia arriba a través de las cajas de transporte y contribuyen con ello a una atmósfera homogénea del horno.

5 Las chapas deflectoras, que están provistas en la zona superior del horno de eliminación del aglutinante, pueden estar dispuestas en la cobertura del horno de eliminación del aglutinante. Se prefiere una disposición de estas chapas deflectoras en la capa más superior de las cajas de transporte dotadas con los cuerpos moldeados, puesto que así puede variarse la altura de la carga de cuerpos moldeados que van a ser desprovistos de aglutinante, que están sobre las cajas de transporte.

10 De acuerdo con una forma de realización de la invención, el horno de eliminación del aglutinante puede exhibir uno o varios dispositivos de recirculación distribuidos homogéneamente a lo largo del horno de eliminación del aglutinante, por ejemplo en forma de ventiladores. Mediante los dispositivos de recirculación, que están dispuestos sólo en una pared lateral del horno de eliminación del aglutinante o preferiblemente de modo alternante en dos paredes laterales mutuamente opuestas, ocurre una turbulencia de la atmósfera del horno y mediante ello una
15 mezcla homogénea del espacio interior del horno de eliminación del aglutinante. Simultáneamente se alcanza una eficiencia que crece con el soplado transversal ascendente del cuerpo moldeado.

Una forma ventajosa de realización provee una o varias posiciones de introducción para el aire, en particular para aire calentado, al horno de eliminación del aglutinante. En particular son ventajosas varias posiciones de
20 eliminación del aglutinante distribuidas homogéneamente, puesto que de esta manera se alcanza una mezcla adicional de la atmósfera del espacio interior. Así, una introducción de aire precalentado que tiene oxígeno, en varias posiciones de arriba en el horno de eliminación del aglutinante, preferiblemente con mayor velocidad, conduce a un conveniente flujo vertical.

Otra forma preferida de realización del horno de eliminación del aglutinante pretende un flujo dirigido de manera
25 ampliamente transversal a la dirección de transporte de los cuerpos moldeados ubicados en las cajas de transporte. Para ello, en el interior del horno de eliminación del aglutinante se aplica la atmósfera necesaria para la eliminación del aglutinante, en particular el aire necesario para la eliminación del aglutinante, mediante una o preferiblemente mediante varias posiciones de introducción dispuestas lateralmente. Estas posiciones laterales de introducción pueden estar distribuidas homogéneamente sobre la totalidad de la longitud del horno de eliminación del aglutinante o también estar provistas sólo en una sección del mismo. Para ello son imaginables posiciones de
30 introducción en un lado del horno de eliminación del aglutinante y preferiblemente en dos lados ubicados de manera mutuamente opuesta, con posiciones de introducción dispuestas de manera alternante. Las posiciones de introducción pueden estar formadas como rendijas, como perforaciones o como boquillas. La atmósfera introducida lateralmente con ello atraviesa las cajas de transporte y con ello los cuerpos moldeados que van a ser desprovistos de aglutinante, de modo ampliamente transversal a la dirección de transporte. Un soplado transversal tal de los cuerpos moldeados, que es logrado por las posiciones laterales de introducción de la atmósfera, puede
35 ser complementado mediante dispositivos de recirculación dispuestos en un lado o en ambos lados.

El horno de eliminación del aglutinante es, de acuerdo con la segunda forma preferida de realización de la invención descrita a continuación, un horno que en la dirección de transporte de los cuerpos moldeados está
40 dividido en por lo menos dos cámaras de tratamiento dispuestas consecutivamente, mediante las cuales se extiende la ruta de transporte. Con ello, el horno exhibe en dirección de transporte del cuerpo moldeado por lo menos dos cámaras de tratamiento separadas una de otra y dispuestas consecutivamente, de modo que en estas cámaras de tratamiento pueden ejecutarse diferentes tratamientos térmicos de los cuerpos moldeados. Con este propósito, cada cámara de tratamiento exhibe dispositivos de introducción para la atmósfera de tratamiento, es decir en cada cámara de tratamiento se admite, independientemente de las otras, la atmósfera correspondiente,
45 por consiguiente aire de la temperatura correspondiente. Al respecto, en cada cámara de tratamiento se recircula la atmósfera mediante un dispositivo de recirculación asignado a cada cámara de tratamiento, de modo que los cuerpos moldeados que pasan por la cámara de tratamiento entran en contacto con la correspondiente atmósfera. Al respecto, en cada cámara de tratamiento se proveen dispositivos de introducción de aire, que causan un flujo de la correspondiente atmósfera sobre los cuerpos moldeados, de manera transversal a la dirección de transporte de
50 los cuerpos moldeados.

Mediante el flujo transversal de la atmósfera sobre los cuerpos moldeados en la respectiva cámara de tratamiento, se ajustan y mantienen condiciones esencialmente iguales en la longitud de la cámara de tratamiento, puesto que mediante ello se evitan por ejemplo gradientes de temperatura en dirección longitudinal de las cámaras. Además, los cuerpos moldeados pueden también ser bien rodeados por circulación con una estructura particularmente
55 compleja, de modo que también mediante ello se mejora la eliminación del aglutinante. El horno de eliminación del aglutinante puede exhibir una o varias rutas de transporte dispuestas de modo paralelo. Preferiblemente el horno

de eliminación del aglutinante exhibe dos rutas de transporte dispuestas de modo paralelo.

Se alcanzan resultados de eliminación del aglutinante particularmente buenos en un horno de eliminación del aglutinante, en el cual los dispositivos de recirculación y/o dispositivos de introducción de atmósfera de cámaras de tratamiento adyacentes están construidos o ajustados/son ajustables, de modo que los cuerpos moldeados en las cámaras de tratamiento adyacentes son rodeados por recirculación con la atmósfera de direcciones opuestas. Éste soplado recíproco de los cuerpos moldeados, de cámara a cámara cuida de una igualación de los gradientes de tratamiento (gradientes de temperatura) en dirección longitudinal del horno y asegura un soplado uniforme y particularmente bueno (de ambos lados). De modo correspondiente se alcanzan buenos resultados con un horno en el cual el dispositivo de recirculación y/o los dispositivos de introducción de atmósfera de una cámara de tratamiento están construidos o son ajustados/son ajustables, de modo que los cuerpos moldeados dentro de la cámara de tratamiento reciben el flujo de la atmósfera desde direcciones opuestas. Esta forma de realización se diferencia de la forma de realización descrita anteriormente, porque con ella ocurre el flujo recíproco de las partes dentro de una cámara de tratamiento y no de cámara de tratamiento a cámara de tratamiento. En la última forma de realización mencionada pueden al respecto estar conectadas sucesivamente varias cámaras de tratamiento, en las cuales en cada caso tiene lugar un flujo recíproco de la atmósfera correspondiente con los cuerpos moldeados, por ejemplo en una parte de la cámara desde la izquierda y en la otra parte de la cámara desde la derecha. Si la dirección de flujo varía de cámara a cámara, en una cámara el flujo tiene lugar por ejemplo desde la izquierda y en la cámara adyacente tiene lugar un flujo desde la derecha.

En una forma de realización con dos rutas de transporte paralelas, preferiblemente en la una cámara, tiene lugar un flujo de la correspondiente atmósfera por ambos lados, mientras en la cámara adyacente la introducción de la atmósfera es opuesta, es decir desde ambos lados de las partes.

Preferiblemente en el horno está para uso como dispositivo de recirculación un ventilador radial. Tales ventiladores son usados en particular entonces cuando una ruta de transporte individual se extiende a través del horno. En otra forma de realización, el dispositivo de recirculación es un ventilador que opera aspirando de modo axial y expulsando de modo radial o al revés. una forma de realización así encuentra aplicación en particular en dos rutas de transporte paralelas a las partes moldeadas, en la que el ventilador está dispuesto entre las dos rutas de transporte, de modo que ambas rutas de transporte reciben el flujo lateralmente desde afuera o desde adentro. Preferiblemente los ventiladores se encuentran en el lado superior de la cámara de tratamiento. La dirección preferida de soplado de los cuerpos moldeados es lateral. Sin embargo, los dispositivos de conducción de la atmósfera pueden también estar dispuestos de manera que los cuerpos moldeados reciben el flujo desde abajo. Como ya se mencionó, preferiblemente el dispositivo de recirculación está dispuesto en el lado inferior de la cámara de tratamiento. Sin embargo, no se excluye que el dispositivo de recirculación pueda estar dispuesto también lateralmente en/dentro de la cámara de tratamiento. En general, cada cámara de tratamiento exhibe un dispositivo de recirculación. Para ello, un dispositivo único de recirculación o también dos partes de cámara de tratamiento, separadas una de otra por una pared de separación, puede ser recibir el flujo de la atmósfera del horno. Preferiblemente el dispositivo de recirculación envía el flujo a los cuerpos moldeados dispuestos en la cámara de tratamiento, desde una dirección, convenientemente desde dirección lateral desde afuera. Sin embargo, el dispositivo de recirculación puede enviar el flujo también simultáneamente desde dos direcciones opuestas a las partes dispuestas en una cámara de tratamiento. Este es el caso, como ya se mencionó, en particular entonces cuando dos rutas de transporte paralelas están dispuestas de modo adyacente y el dispositivo de recirculación se encuentra entre ambas rutas de transporte. Al respecto, preferiblemente ocurre un flujo simultáneo de los cuerpos moldeados en las dos rutas de transporte, lateralmente desde afuera.

Además, el horno de eliminación del aglutinante está provisto de dispositivos adecuados de calentamiento. Se entiende que preferiblemente cada cámara de tratamiento exhibe sus propios dispositivos de calentamiento. El diseño y disposición de estos dispositivos de calentamiento está al respecto en el conocimiento general del experto.

Como dispositivo de transporte, el horno de eliminación del aglutinante puede exhibir preferiblemente una banda circulante o una pista de deslizamiento o pista de rodillos con dispositivo de expulsión. Con ello, como hornos pueden usarse de modo conveniente hornos de bandas u hornos de expulsión. Los cuerpos moldeados que van a ser desprovistos de aglutinante están dispuestos de manera conveniente en soportes de carga permeables al gas, que se mueven a través del horno sobre la banda de transporte o la pista de deslizamiento o la pista de rodillos. Al respecto, varios soportes de carga pueden estar apilados uno sobre otro. Puesto que los soportes de carga son permeables al gas y para ello exhiben por ejemplo paredes laterales perforadas, se asegura un buen contacto de la atmósfera con los cuerpos moldeados que van a ser tratados.

De acuerdo con una forma preferida de realización, antes de la ejecución de la etapa (a) del procedimiento, el cuerpo moldeado es calentado con una tasa de calentamiento de 1 a 4 °C/minuto hasta la temperatura de la primera etapa de temperatura. Con ello se asegura que en todos los comprimidos no sinterizados comienza

simultáneamente la eliminación del aglutinante, un gradiente de temperatura más fuerte causa una velocidad de descomposición muy alta y conduce a ampollas y fracturas.

5 De acuerdo con una forma preferida de realización de la invención, después de la etapa (b) del procedimiento, el cuerpo moldeado es calentado con una tasa de calentamiento de 1 a 7 °C/minuto, preferiblemente con una tasa de calentamiento de 2 a 5 °C/minuto hasta la temperatura de la tercera etapa (c) de eliminación del aglutinante y entonces es mantenido a la temperatura de la tercera etapa (c) de eliminación del aglutinante. La temperatura de la tercera etapa (c) de eliminación del aglutinante es en general de 200 a 600 °C, preferiblemente 300 a 500 °C y más preferiblemente 400 a 450 °C. El tiempo de retención varía en función de la composición del cuerpo moldeado, y está en general en 0,5 a 4 h.

10 Después de la eliminación del aglutinante en las etapas (a) (b) y (c) del procedimiento, se sinteriza el cuerpo moldeado. La sinterización ocurre de acuerdo con procedimientos conocidos. Dependiendo del resultado deseado, se sinteriza por ejemplo bajo aire, hidrógeno, nitrógeno, bajo mezclas de gases o al vacío.

15 La composición óptima de la atmósfera del horno para la sinterización, la presión y la conducción óptima de temperatura dependen de la composición química exacta del material usado o que va a ser fabricado y son conocidos o en el caso individual se determinan de modo sencillo mediante pocos ensayos de rutina.

20 Las tasas óptimas de calentamiento son determinadas mediante algunos ensayos de rutina, comúnmente están en por lo menos 1 °C/minuto, preferiblemente por lo menos 2 °C/minuto y en modo particular de manera preferida por lo menos 3 °C/minuto. Desde las consideraciones económicas, en general se pretende una tasa de calentamiento tan alta como sea posible. Para evitar una influencia negativa en la calidad de la sinterización, sin embargo usualmente se ajusta una tasa de calentamiento inferior a 20 °C/minuto. En algunas circunstancias es ventajoso, durante el calentamiento hasta la temperatura de sinterización, respetar un tiempo de espera a una temperatura que está por debajo de la temperatura de sinterización, por ejemplo durante un intervalo de tiempo de 30 minutos a 2 horas, por ejemplo una hora, mantener una temperatura en el intervalo de 500 °C a 700 °C, por ejemplo 600 °C.

25 La duración de la sinterización, por consiguiente el tiempo de retención a la temperatura de sinterización, es ajustada en general de modo que las partes moldeadas sinterizadas están sinterizadas de modo suficientemente denso. Para temperaturas de sinterización y cuerpos moldeados corrientes, la duración de la sinterización es en general de 15 minutos y preferiblemente por lo menos 30 minutos. La duración total del procedimiento de sinterización determina esencialmente la tasa de producción, por ello la sinterización es ejecutada preferiblemente de modo que, desde el punto de vista económico, el procedimiento de sinterización no tiene una duración insatisfactoria. En general el procedimiento de sinterización (incluyendo la fase de calentamiento, pero también una de enfriamiento) puede completarse después de 6 a 18 horas, usualmente después de 7 a 12 horas.

30 A continuación de la sinterización puede realizarse todo tratamiento adicional deseado, por ejemplo curado por sinterización, austenitización, templado, curado, revenido, carburación, curado por endurecimiento, carbonitración, nitración, tratamiento con vapor de agua, recocido en solución, enfriamiento brusco en agua o aceite y/o compresión con calentamiento isoestático de las partes moldeadas sinterizadas o combinación de estas etapas de tratamiento. Algunas de estas etapas de tratamiento - como por ejemplo curado por sinterización, nitración o carbonitración - pueden ser ejecutadas también de manera conocida durante la sinterización.

Mediante los siguientes ejemplos se caracteriza en más detalle la invención.

Ejemplo 1

40 En una instalación que es descrita en detalle en el documento EP 1898170 A2 se ejecutaron ensayos para la eliminación térmica de aglutinante continua. La instalación utilizada para la eliminación del aglutinante consistía en dos cámaras, cada una con recirculación y suministro de gas propios. Las cajas con comprimidos no sinterizados fueron deslizadas a dos pistas en la instalación de eliminación del aglutinante.

45 Por caja de transporte se introdujeron en tres pisos en cada caso 3 kg de comprimidos no sinterizados de Catamold® 316LG. En ensayos previos se estableció que a un número de revoluciones del ventilador de 1.200 rpm se alcanzaban resultados muy satisfactorios; las mediciones dieron como resultado que este número de revoluciones correspondía a una velocidad de gas de 7 m/min sobre los comprimidos no sinterizados; por debajo de 3 m/min la duración del procedimiento fue mayor en aproximadamente 50 % y con ello claramente no económica.

50 Así mismo, en ensayos previos se determinó la cantidad necesaria de aire. Aquí se enfatizó como suficiente una cantidad total de aire de en total 20 m³/h; de esta cantidad total se introdujeron 15 m³/h en la segunda cámara y 5 m³/h en la primera cámara.

A una temperatura de 170 °C en la primera y 180 °C en la segunda cámara y un tiempo de residencia efectivo de 7

h por cámara, se encontraron las condiciones necesarias para una eliminación del aglutinante suficiente. Los comprimidos no sinterizados de Catamold 316LG mostraron una pérdida en peso de 7,79 % en peso. Para una eliminación catalítica de aglutinante, la pérdida de peso debería ser por lo menos 7,6 % en peso.

5 Para temperaturas más altas en tan sólo 3 °C eran visibles rupturas sobre la superficie; para otra elevación de una vez más 3 °C ocurrieron ampollas adicionalmente. Para temperaturas más bajas en 3 °C, los comprimidos no sinterizados estaban intactos, pero no completamente desprovistos de aglutinante (pérdida de peso 7,48 % en peso). Para una velocidad de transporte más alta (5 h por cámara) la eliminación del aglutinante fue tanto incompleta, como también asociada con la ocurrencia de rupturas. Bajo las condiciones encontradas se alcanzó una eficiencia de comprimidos no sinterizados de aproximadamente 0,5 kg/h en la operación continua. A las partes desprovistas de aglutinante se les terminó de eliminar el aglutinante y fueron sinterizadas bajo hidrógeno; para ello se eligió en el intervalo 20 - 600 °C una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Después de ello se calentó nuevamente con 10 °C/min hasta 1.380 °C. Aquí se mantuvo por 3 h y se enfrió nuevamente con 10 °C/min.

Las partes mostraron una buena densidad de sinterización de 7,93 g/ml, por consiguiente 99,2 % de la densidad teórica de esta aleación.

15 **Ejemplo 2**

En la misma instalación se realizaron ahora ensayos con Catamold 17-4PHW. Después de la ejecución de trabajos similares de optimización se estableció que solo tuvieron que ajustarse ligeramente las temperaturas y tiempos de residencia. Se hallaron ahora partes bien desprovistas de aglutinante a tiempo de residencia de 8 h por cámara y a 172 °C en la primera y 180 °C en segunda cámara. Las partes revelaron una pérdida en peso de 7,38 % en peso. Para la eliminación catalítica de aglutinante, la pérdida de peso debería superar 7,2 %.

En la sinterización bajo hidrógeno, bajo las mismas condiciones del Ejemplo 1, sólo a 1.350 °C de temperatura de sinterización, se alcanzó una densidad de sinterización de 7,63 g/ml. Esto corresponde a una densidad de sinterización de 98,8 % frente a la teoría.

Ejemplo 3

25 En la misma instalación se realizaron ensayos con un producto en desarrollo, en base a polvo de cobre puro. Dado que este material se encontraba aún en desarrollo y no estaban disponibles grandes cantidades de producto, se simuló la carga con comprimidos no sinterizados de Catamold 17-4PHW, como carga útil; estos fueron cargados en los pisos superior e inferior, mientras en el piso medio se colocaron comprimidos no sinterizados de la materia prima de Cu.

30 Después de la ejecución de la optimización se obtuvieron comprimidos no sinterizados correctamente desprovistos de aglutinante, a un tiempo de residencia de 6 h en cada cámara y a una temperatura de 195 °C en la primera y 200 °C en la segunda cámara. La pérdida de peso en la eliminación térmica de aglutinante fue de 7,5 % en peso. El valor de comparación de la eliminación catalítica de aglutinante no estuvo disponible como ayuda de orientación, porque el polvo de Cu reacciona con ácido nítrico gaseoso para formar nitrato y por ello los poros pueden ocluirse. Tales partes desprovistas de aglutinante fueron sinterizadas bajo hidrógeno con un ciclo similar al del Ejemplo 1, sólo a una temperatura de sinterización de 1.050 °C para dar una densidad de 8,71 g/ml; esto corresponde a 96,7 % de la teoría.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la eliminación continua de aglutinante por vía térmica de un cuerpo moldeado metálico y/o cerámico fabricado mediante moldeo por inyección, extrusión o compresión usando un compuesto termoplástico, que contiene como aglutinante por lo menos un homo- o copolimerizado de polioximetileno, en un horno de eliminación del aglutinante, que comprende las etapas de
- 5 (a) eliminación del aglutinante del cuerpo moldeado en un horno de eliminación del aglutinante a una temperatura que está 5 a 20 °C por debajo de la temperatura de una segunda etapa de temperatura, durante un intervalo de tiempo de 4 a 12 horas en una primera etapa de temperatura en atmósfera que tiene oxígeno,
- 10 (b) eliminación del aglutinante del cuerpo moldeado a una temperatura en el intervalo de > 160 a 200 °C durante un intervalo de tiempo de 4 a 12 h en atmósfera que tiene oxígeno en una segunda etapa de temperatura, y
- (c) eliminación del aglutinante del cuerpo moldeado a una temperatura en el intervalo de 200 a 600 °C durante un intervalo de tiempo de 2 a 8 h en una tercera etapa de temperatura, en atmósfera que tiene oxígeno o en atmósfera neutra o atmósfera reductora,
- 15 en el que durante las etapas (a) y (b) del procedimiento, el cuerpo moldeado es transportado a través del horno de eliminación del aglutinante.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el cuerpo moldeado es calentado antes de la ejecución de la etapa (a) del procedimiento con una tasa de calentamiento de 1 a 4 °C/minuto a la temperatura de la primera etapa de temperatura.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que las etapas (a), (b) y (c) del procedimiento son ejecutadas en el mismo horno de eliminación del aglutinante y el cuerpo moldeado es transportado durante las etapas (a), (b) y (c) del procedimiento a través del horno de eliminación del aglutinante.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el que como horno de eliminación del aglutinante se usa un horno con por lo menos dos cámaras de tratamiento conectadas sucesivamente.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que como horno de eliminación del aglutinante se usa un horno, que exhibe dispositivos de conducción de gas, que causan un flujo de la atmósfera sobre el cuerpo moldeado que tiene oxígeno durante la etapa (a) del procedimiento y/o (b) y/o (c), en forma transversal a la dirección de transporte.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 para la eliminación del aglutinante de cuerpos moldeados cerámicos.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 para la eliminación del aglutinante de cuerpos moldeados metálicos.
8. Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados metálicos y/o cerámicos, a partir de un compuesto termoplástico, mediante
- 35 (d) moldeo del compuesto termoplástico por moldeo por inyección, extrusión o compresión hasta un comprimido no sinterizado,
- (e) eliminación del aglutinante mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 y
- (f) subsiguiente sinterización del comprimido no sinterizado al que se eliminó el aglutinante en la etapa (e).