

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 408**

51 Int. Cl.:

B22F 9/22 (2006.01)

C01B 32/921 (2007.01)

C01B 21/082 (2006.01)

C22C 29/04 (2006.01)

C01G 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.04.2015 PCT/KR2015/003319**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.02.2016 WO16024689**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2015 E 15832342 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 3181274**

54 Título: **Método de producción de polvo de carbonitruro de titanio**

30 Prioridad:

13.08.2014 KR 20140104899

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

17.06.2020

73 Titular/es:

**NANO TECH CO. LTD. (100.0%)
836-18 Dureungyuri-ro Ochang-eup Cheongwon-
gu
Cheongju-si, Chungcheongbuk-do 363-881, KR**

72 Inventor/es:

**LEE, HYUN HO;
KIM, KI HONG;
SHIN, SU JEONG y
KIM, SANG MYUN**

74 Agente/Representante:

DE PABLOS RIBA, Juan Ramón

ES 2 767 408 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

Método de producción de polvo de carbonitruro de titanio.

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención guarda relación con un método de producción de polvo ultrafino de carbonitruro de titanio. Más en particular, la presente invención guarda relación con un método de producción de polvo de carbonitruro de titanio ultrafino y esferoidizado a través de una
10 reducción termometálica.

ANTECEDENTES

El material compuesto que se obtiene al combinar carburos de metal de transición y
15 aglutinantes de metal se utiliza ampliamente como materia prima para herramientas de corte. Entre las diversas subdivisiones de tal material compuesto, las clases principales para las aplicaciones de las herramientas de corte son compuestos de carburo de tungsteno (carburo WC-Co) y cermets basados en carbonitruro de titanio (Ti(C,N) o TiCN) que tienen una gran resistencia y una buena dureza.

20 El carbonitruro de titanio (Ti(C,N) o TiCN) es una solución sólida de nitruro de titanio (TiN) y de carburo de titanio (TiC). Como se compone de ambos componentes, el carbonitruro de titanio se aprovecha tanto de la alta dureza del carburo de titanio como de la estabilidad química y de la resistencia excelentes del nitruro de titanio. Además, tiene una mayor resistencia a la
25 oxidación y una mejor conductividad del calor y de la electricidad, además de que muestra una resistencia favorable a la fluencia y a la abrasión. Tales cualidades otorgan unas propiedades físicas a las herramientas de corte basadas en carbonitruro de titanio que son superiores en comparación con aquellas basadas en carburo de tungsteno.

30 Por consiguiente, aumenta cada vez más el uso de los polvos de carbonitruro de titanio para los materiales de corte a pesar de su elevado costo, donde las aplicaciones representativas son las herramientas de corte para fabricar productos y productos semiacabados de acero y de hierro fundido que necesitan una velocidad de corte mayor que las herramientas de carburo de tungsteno.

35 Varios métodos de técnicas anteriores de preparación de polvos de carbonitruro de titanio se realizaron en dos fases en las que el carburo de titanio en polvo primero se obtuvo y posteriormente se calentó bajo una atmósfera de nitrógeno de alta presión durante largos períodos a altas temperaturas con el fin de sintetizar el carbonitruro de titanio. No obstante, la
40 preparación de las partículas finas de carbonitruro de titanio resultaba muy difícil de esta

manera debido a que las condiciones de altas temperaturas causaban un aumento brusco de las partículas de carburo de titanio antes de que tuviera lugar su reacción con el nitrógeno.

5 Por otra parte, las propiedades mecánicas que se necesitan en las herramientas de corte tienden a mejorar cuando el polvo de carbonitruro de titanio se vuelve más fino y aumenta su pureza. Por consiguiente, los métodos de técnicas anteriores se basaban en someter el polvo de carbonitruro de titanio sintetizado a su molienda, por ejemplo, con molinos de bolas, con el fin de obtener partículas finas que fueran de menos de unos pocos micrómetros de ancho. Esto se vio perjudicado por los largos períodos que se necesitaban para la molienda debido a la alta
10 dureza del carbonitruro de titanio.

Por ejemplo, una referencia de una técnica anterior sobre la elaboración de un cermet de matriz TiCN ultrafino (Zhang et al., Rare Metals, vol. 29 (2010), 5ª edición, p 528, *Preparation and properties of ultra-fine TiCN matrix cermets by vacuum microwave sintering*) instruye sobre
15 la obtención de un polvo ultrafino de menos de 1µm de ancho a través de la molienda del carbonitruro de titanio en polvo disponible en el mercado, el cual tiene un tamaño medio de partícula de 2,2 µm, durante 50 horas seguido de la sinterización por microondas en vacío. La referencia informa sobre el hecho de que tal sinterización por microondas en vacío produce un cermet de TiCN cuyas partículas eran más finas, más duras y más densas que las que se
20 obtuvieron solo con la sinterización por microondas. Otro documento de una técnica anterior (Bavbande et al., 2004, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 78, p.775-780) divulga que el TiC se puede hacer a partir de TiO₂, metal de calcio y grafito bajo una atmósfera de argón a 850-900 °C.

25 En la actualidad, el carbonitruro de titanio en polvo disponible en el mercado tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 1 – 3 µm. Existe una fuerte demanda en este campo de grados ultrafinos de carbonitruro de titanio, esto es, grados más finos que los que están disponibles a día de hoy, los cuales van desde unas pocas decenas hasta unos pocos cientos de nanómetros. Sin embargo, tal como se ha mencionado anteriormente, el campo aún carece
30 de un método para elaborar carbonitruro de titanio en polvo ultrafino que pueda evitar las fases de procesamiento adicionales postsintéticas como la molienda y el tratamiento térmico. Por consiguiente, existe una necesidad insatisfecha en este campo para desarrollar un método económico con este propósito.

35 OBJETIVOS DE LA INVENCION

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un método para producir carbonitruro de titanio a temperaturas relativamente bajas.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método económico para producir carbonitruro de titanio con facilidad a gran escala utilizando procedimientos sencillos.

5 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir carbonitruro de titanio en forma ultrafina.

RESUMEN DE LA INVENCION

10 Con el fin de lograr los objetivos mencionados anteriormente, la presente invención proporciona un método de producción de polvo de carbonitruro de titanio, donde el método se compone de las siguientes fases: una fase de mezclado con el fin de poner en contacto dióxido de titanio (TiO₂), calcio (Ca) y carbono (C) bajo una atmósfera inerte; una fase de síntesis con el fin de que reaccione la mezcla que se obtiene de la fase de mezclado al calentar bajo una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de aproximadamente 600 – 1500 °C o inferior a esta
15 temperatura; y una fase de lavado con el fin de eliminar el óxido de calcio (CaO) al lavar la mezcla con agua una vez que se haya completado la fase de síntesis. En la fase de síntesis del método inventivo, el dióxido de titanio, el material de partida, se somete a una carburación y a una nitrificación simultáneamente con el fin de formar carbonitruro de titanio. En la fase de lavado del método inventivo, el óxido de calcio se elimina de los productos de reacción al
20 disolverse en agua.

En la presente invención, en la fase de mezclado el dióxido de titanio y el calcio se mezclan en una proporción de más de aproximadamente 2 moles hasta aproximadamente 6 moles o menos de calcio por cada mol de dióxido de titanio. En la presente invención, en la fase de
25 mezclado el dióxido de titanio y el carbono se mezclan en una proporción de aproximadamente 0,2 moles hasta aproximadamente 2,5 moles de carbono por cada mol de dióxido de titanio.

De conformidad con otra realización de la invención, la fase de mezclado se puede realizar a modo de una mezcla en seco.
30

En una realización específica de la presente invención, la fase de síntesis se puede realizar a una temperatura igual o superior al punto de fusión del calcio. De conformidad con otra realización específica de la invención, la fase de síntesis se puede realizar en un recipiente de carbono.
35

De conformidad con otra realización de la invención, se puede introducir una fase de moldeo entre la fase de mezclado y la fase de síntesis en la que la mezcla que se obtiene de la fase de mezclado se moldea por compresión.

El polvo de carbonitruro de titanio elaborado tiene una composición de aproximadamente $TiC_{0,3}N_{0,7}$ hasta aproximadamente $TiC_{0,7}N_{0,3}$, y un tamaño de partícula que oscila entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 1 μm .

- 5 En otra realización de la invención, el carbonitruro de titanio lavado se puede tratar también con ácido de ser necesario.

EFFECTOS VENTAJOSOS DE LA INVENCION

- 10 El método inventivo de producción de polvo de carbonitruro de titanio es muy económico puesto que emplea materiales de dióxido de titanio y de calcio de los que existe una alta disponibilidad. La elección del calcio como el reductor en el método inventivo permite una reacción homogénea al mantener una distribución de la masa favorable mientras que permite que la reacción sintética se realice a temperaturas relativamente bajas y que sea fácil controlar
- 15 la agregación de polvo. Además, el método inventivo proporciona un proceso simplificado en el que la carburación y la nitrificación se llevan a cabo simultáneamente y los productos secundarios se pueden eliminar fácilmente. De conformidad con la presente invención, el carbonitruro de titanio con formas y tamaños de partícula uniformes se puede elaborar a gran escala.

20

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

- La figura 1 muestra un difractograma de rayos X que confirma la presencia de polvo de carbonitruro de titanio y de CaO, un subproducto en los productos de reacción de conformidad
- 25 con una realización de la presente invención. Los productos de reacción se analizaron con una difracción de rayos X antes de que se lavaran con agua.

- Las figuras 2a y 2b son fotografías realizadas con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (*FESEM*, por sus siglas en inglés) de los mismos productos de reacción sin
- 30 lavar de la figura 1.

- La figura 3 muestra un difractograma de rayos X del polvo de carbonitruro de titanio de conformidad con una realización de la presente invención. El análisis de rayos X se realizó para los productos de reacción lavados con agua.

35

- La figura 4 es una fotografía realizada con FESEM del polvo de carbonitruro de titanio de conformidad con la misma realización de la figura 3. La fotografía se realizó tras lavar los productos de reacción con agua.

40

DESCRIPCIÓN DETALLADA

5 La primera fase de la presente invención es una fase de mezclado en la que el dióxido de titanio (TiO_2), el calcio (Ca) y el carbono (C) entran en contacto bajo una atmósfera inerte.

Tanto la forma cristalina de anatasa como la de rutilo de dióxido de titanio se pueden utilizar como el material de partida en la presente invención, donde la forma de anatasa tiene una
 10 mayor reactividad que la forma de rutilo. Además, es preferible que se seleccione el polvo de dióxido de titanio con el tamaño de partícula más pequeño posible ya que esto ayuda a que el carbonitruro de titanio elaborado consiga un tamaño de partícula ultrafino. Teniendo en cuenta los factores económicos y el tamaño de partícula del carbonitruro de titanio, los polvos de dióxido de titanio con unos tamaños de partícula de 10 nm – 10 μm se pueden utilizar en
 15 realizaciones específicas de la presente invención.

En el método inventivo para producir carbonitruro de titanio, el calcio actúa a modo de un reductor que reduce el dióxido de titanio y que permite que reaccione con carbono y nitrógeno. En una realización específica, la proporción de mezcla del dióxido de titanio en relación con el
 20 calcio es preferiblemente de más de aproximadamente 2 moles hasta aproximadamente 6 moles o menos de calcio por cada mol de dióxido de titanio. Si el calcio se haya presente en menos de aproximadamente 2 moles, algunos de los de dióxido de titanio puede que no reaccionen. Si hay más de aproximadamente 6 moles de calcio presentes, se puede formar un exceso local de calcio alrededor del titanio, y esto llevaría a que se formasen partículas gruesas de
 25 carbonitruro de titanio y a que se coagulase el polvo elaborado, lo que dificultaría la obtención de un polvo homogéneo.

En teoría, 2 moles de calcio por cada mol de dióxido de titanio serían suficientes para que reaccionase todo el dióxido de titanio, pero en la práctica es preferible que se exceda la
 30 cantidad teórica del uso de calcio, ya que debido a la alta reactividad del calcio parte de éste se perderá en la oxidación no deseada. Además, como al aumentar la reactividad del calcio su tamaño de partícula disminuye, puede ser complicado manipular grados muy finos. Por consiguiente, en una realización específica de la presente invención, se utiliza polvo de calcio con un tamaño de partícula algo más grande que el del TiO_2 .

35 El carbono es la fuente de la fracción de carburo del carbonitruro de titanio de la presente invención. En general, las sustancias que se conocen como fuentes de carbono en este campo se pueden utilizar sin que tengan ninguna limitación particular. Por ejemplo, se pueden utilizar el carbón activado y el negro de carbón. En una realización específica de la presente invención,

ES 2 767 408 T3

se utiliza el negro de carbón teniendo en cuenta el tamaño de partícula del carbonitruro de titanio producido.

5 En una realización específica, la proporción de mezcla de dióxido de titanio en relación con carbono es preferiblemente de aproximadamente 0,2 moles hasta aproximadamente 2,5 moles de carbono por cada mol de dióxido de titanio. Si el carbono se haya presente en menos de aproximadamente 0,2 moles, puede que una gran cantidad de dióxido de titanio no reaccione. En caso de que hubiera más de aproximadamente 2,5 moles de carbono presentes, sería casi imposible conseguir la nitrificación a bajas temperaturas.

10

En la presente invención, se recomienda evitar el uso de polvo de carbono con grados muy gruesos de manera que se pueda conseguir una mezcla homogénea de los reactivos. Se puede utilizar convenientemente el polvo de carbono con un tamaño de partícula más pequeño que el del calcio.

15

La fase de mezclado del método inventivo se realiza bajo una atmósfera inerte con el fin de evitar que el calcio se oxide. Para la atmósfera inerte es suficiente con que se elimine el oxígeno por medio de gas inerte, tal como puede ser el nitrógeno o el argón. En una realización específica de la presente invención, se utiliza el nitrógeno como la atmósfera inerte teniendo en cuenta la continuidad entre la fase de mezclado y la consiguiente fase de síntesis.

20

La fase de mezclado puede realizarse tanto en húmedo como en seco. En una realización específica, se utiliza la mezcla en seco ya que puede resultar mejor en lo que respecta a la prevención de la oxidación del calcio.

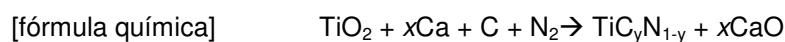
25

El tiempo de mezclado no está especialmente limitado, siempre que haya suficiente tiempo para que los materiales de partida se mezclen por completo, y se puede realizar una amplia variedad de variaciones al tiempo de mezclado en vista de factores, tales como los tamaños de partícula de los materiales de partida y el método de mezclado. Por ejemplo, el mezclado puede efectuarse, aunque no está limitado a este tiempo, desde 10 minutos hasta 48 horas.

30

En la siguiente fase, la mezcla resultante se calienta bajo una atmósfera de nitrógeno con el fin de formar carbonitruro de titanio (Ti(C,N)). Esta fase de síntesis forma carbonitruro de titanio al proporcionar una atmósfera reactiva para cada material de partida. La reacción química para formar carbonitruro de titanio es la que se proporciona a continuación:

35



40 El calentamiento se realiza a una velocidad adecuada para que la temperatura aumente hasta un punto en el que la reacción anterior se lleve a cabo eficazmente. Después se permite que la

reacción continúe durante un período de tiempo suficiente a esta temperatura objetivo. La temperatura objetivo máxima se puede establecer preferiblemente desde aproximadamente 600°C hasta aproximadamente 1500°C con el fin de que proporcione un alto rendimiento para el carbonitruro de titanio.

5

En una realización específica de la presente invención, la fase de síntesis se realiza a una temperatura igual o superior al punto de fusión del calcio; dicho de otro modo, desde el punto de fusión del calcio hasta aproximadamente 1500°C o por debajo de esta temperatura. Si la reacción se ejecuta por encima del punto de fusión del calcio, éste se presenta en un estado líquido y el aumento de la fluidez mejora significativamente la distribución de la masa en el sistema de reacción. La distribución de la masa mejorada lleva a su vez a la obtención de un carbonitruro de titanio homogéneo y esferoidizado.

10

En otra realización específica de la presente invención, la fase de síntesis se realiza bajo una presión de aproximadamente 49.033,25 Pa (0,5 kgf/cm²) hasta aproximadamente 980.665 Pa (10 kgf/cm²).

15

El recipiente para la mezcla de reacción durante la fase de síntesis no está particularmente limitado siempre que esté hecho de un material que sea capaz de aguantar la temperatura de reacción. En una realización específica, los recipientes de carbono se utilizan para evitar la contaminación del polvo por las reacciones locales inducidas por el calor de la reacción, tal como se puede observar en los recipientes de vidrio o de cerámica.

20

La mezcla de reacción se puede moldear por compresión tras la fase de mezclado, pero antes de entrar en la fase de síntesis, de ser necesario. El moldeo por compresión de la mezcla de reacción aumenta la eficacia de la reacción al expandir el área de contacto de las partículas.

25

Después de la fase de síntesis, se realiza la fase de lavado en la que la mezcla de reacción se lava con agua para eliminar el óxido de calcio (CaO) del carbonitruro de titanio presente en los productos de reacción. El óxido de calcio se forma a modo de un subproducto de la reacción en la presente invención. Puesto que el óxido de calcio se disuelve rápidamente en agua, una simple fase de lavado es capaz de eliminarlo. Por consiguiente, la presente invención es capaz de proporcionar un carbonitruro de titanio de alta pureza con facilidad gracias a poder eliminar el subproducto de forma fácil y sencilla, tal como se ha explicado anteriormente.

30

35

El método inventivo también puede componerse de la fase de tratamiento con ácido para el carbonitruro de titanio lavado con agua. Las cantidades pequeñas de impurezas que se hayan presentes tras el lavado con agua se pueden eliminar con ácidos, tales como el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, el ácido clorhídrico y el ácido acético, con el fin de proporcionar un producto de carbonitruro de titanio de alta pureza.

40

En una realización de la presente invención, el carbonitruro de titanio elaborado tiene una composición de aproximadamente $TiC_{0,3}N_{0,7}$ hasta aproximadamente $TiC_{0,7}N_{0,3}$ (dentro de este rango, la suma de los coeficientes para C y para N es uno). En una realización más específica de la presente invención, está disponible el polvo de carbonitruro de titanio que tiene una composición de $TiC_{0,3}N_{0,7}$, $TiC_{0,5}N_{0,5}$ y/o $TiC_{0,7}N_{0,3}$.

El tamaño de partícula del polvo de carbonitruro de titanio elaborado de conformidad con la presente invención, tal como se ha descrito anteriormente, oscila entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 1 μm , más específicamente entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 600 nm, y aún más específicamente entre aproximadamente 100 nm y aproximadamente 500 nm.

Ciertas realizaciones de la invención se ilustran en los ejemplos no limitativos que se describen a continuación.

Ejemplo 1

Se proporcionaron 1 mol de TiO_2 de anatasa en polvo (tamaño de partícula de 0,1 μm), 3 moles de calcio en polvo (tamaño de partícula de 2 mm) y 0,5 moles de carbono en polvo (negro de carbón, tamaño de partícula 10 μm), y cada material tenía una pureza de al menos un 99%. Todos los materiales se mezclaron en seco durante 3 horas bajo una atmósfera llena de nitrógeno para evitar la oxidación del calcio durante el mezclado.

Tras haberse completado el mezclado, la mezcla de reacción se moldeó por compresión con una prensa bajo una presión de al menos 1000 kgf/mm², y la mezcla moldeada se metió en un horno eléctrico a través de un crisol de carbono. Antes de calentar esta mezcla en el horno eléctrico, se aplicó el vacío y se permitió que entrara un flujo de gas de nitrógeno, donde la presión de nitrógeno se mantuvo a 1,5 kgf/cm² durante todo el experimento. La velocidad de calentamiento del horno eléctrico era de 5°C/min con la temperatura máxima establecida en 880°C.

Se permitió que la mezcla de reacción reaccionara durante una hora a la temperatura máxima y cuando la reacción finalizó los productos de reacción se lavaron cinco veces con agua destilada. La mezcla lavada se sometió a la fase de eliminación de impurezas final con ácido clorhídrico diluido (6 N, 1,5 L) con el fin de eliminar las últimas trazas de humedad. El producto en polvo que se obtuvo de esta manera resultó ser carbonitruro de titanio puro, tal como determinaron los análisis de difracción de rayos X (DRX) y de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), y tenía una composición de $TiC_{0,7}N_{0,3}$ con un tamaño de partícula de 500 nm o menos.

Ejemplo 2

5 Se proporcionaron 1 mol de TiO_2 de rutilo en polvo (tamaño de partícula de $0,2 \mu\text{m}$), 3 moles de calcio en polvo (tamaño de partícula de 2mm) y $0,65$ moles de carbono en polvo (negro de carbón, tamaño de partícula de $10 \mu\text{m}$).

10 Se repitió el mismo procedimiento realizado en el ejemplo 1 excepto por el hecho de que en este caso, para elaborar el carbonitruro de titanio en polvo, la presión de nitrógeno se mantuvo a $2,0 \text{kgf/cm}^2$. El polvo que se obtuvo resultó ser carbonitruro de titanio puro, tal como determinaron los análisis de DRX y de FESEM, y tenía una composición de $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$ con un tamaño de partícula de 600nm o menos.

15 A modo de referencia, el difractograma de rayos X y las fotografías de la FESEM del polvo elaborado, el cual no se sometió al lavado con agua y que está mezclado con óxido de calcio a partir de los Ejemplos 1 y 2, se presentan en las figuras 1, 2a (Ejemplo 1) y 2b (Ejemplo 2), respectivamente.

20 Las figuras 3 y 4 representan respectivamente el difractograma de rayos X y las fotografías de la FESEM del polvo de carbonitruro de titanio lavado con agua y elaborado de conformidad con el Ejemplo 1. Los resultados muestran la alta pureza (figura 3) y la forma esferoidizada uniforme (figura 4) del carbonitruro de titanio elaborado de conformidad con el método inventivo.

25

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de polvo de carbonitruro de titanio, donde el método se compone de las siguientes fases: una fase de mezclado con el fin de poner en contacto
5 por cada mol de dióxido de titanio (TiO_2), más de 2 moles hasta 6 moles o menos de calcio (Ca) y de 0,2 moles hasta 2,5 moles de carbono (C) bajo una atmósfera inerte, donde el carbono es carbón activado o negro de carbón; una fase de síntesis con el fin de que reaccione la mezcla que se obtiene de la fase de mezclado al calentar bajo una atmósfera de nitrógeno a una presión de 49.033,25Pa ($0,5\text{kgf/cm}^2$) hasta 980.665Pa
10 (10kgf/cm^2) a una temperatura de 600 – 1500 °C; y una fase de lavado con el fin de eliminar el óxido de calcio (CaO) al lavar la mezcla con agua una vez que se haya completado la fase de síntesis.
2. El método según la reivindicación 1, donde la fase de mezclado se realiza a modo de
15 una mezcla en seco.
3. El método según la reivindicación 1, donde la fase de síntesis se realiza a una temperatura igual o superior al punto de fusión del calcio.
- 20 4. El método según la reivindicación 1, donde la fase de síntesis se realiza en un recipiente de carbono.
5. El método según la reivindicación 1, donde el método, además, se compone de una fase de moldeo entre la fase de mezclado y la fase de síntesis donde la mezcla que se
25 obtiene de la fase de mezclado se moldea por compresión.

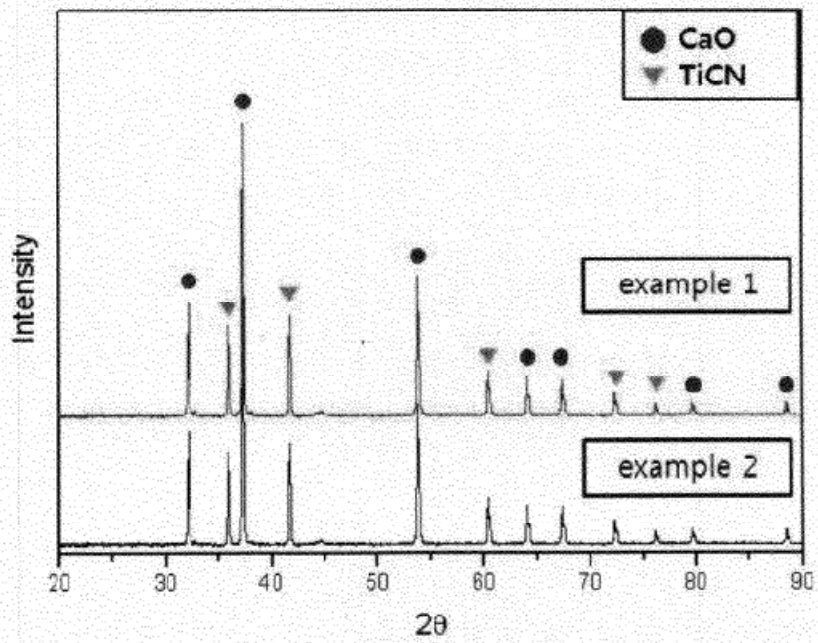


Fig.1

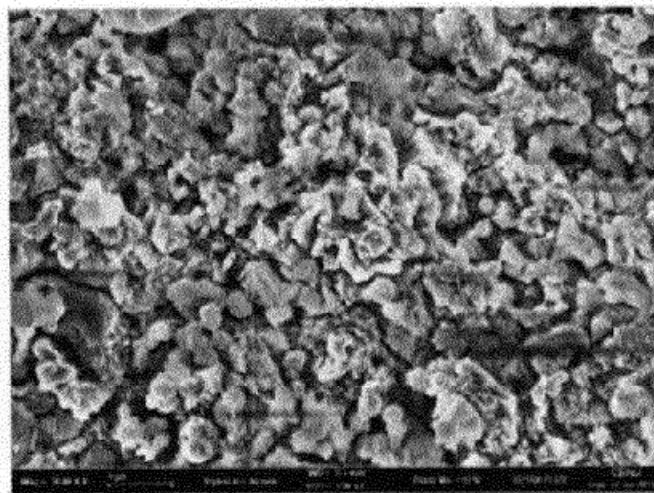


Fig.2

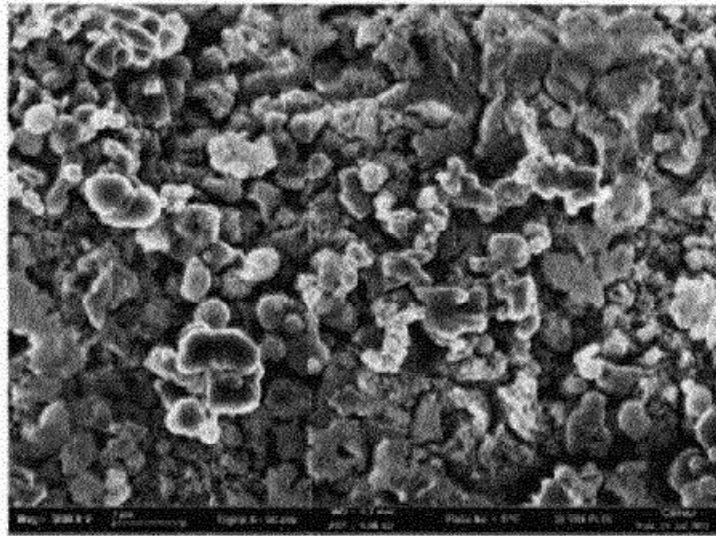


Fig.2b

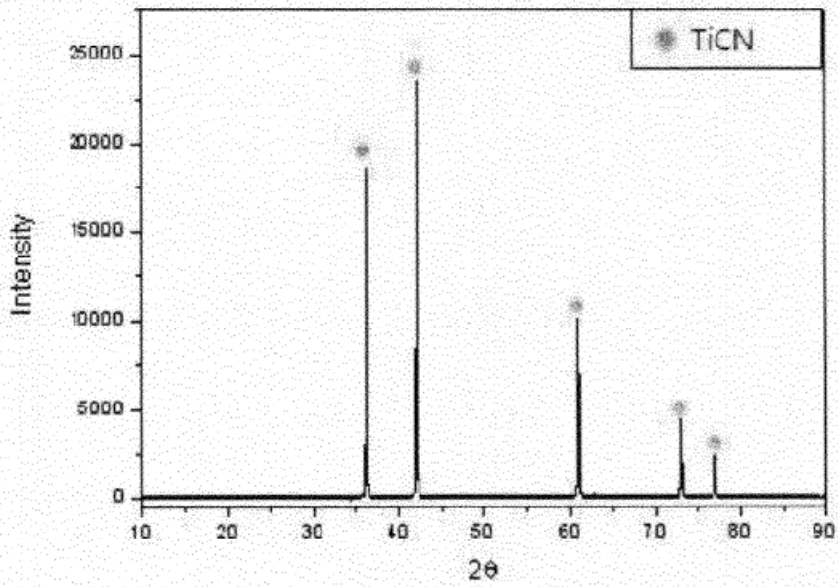


Fig.3

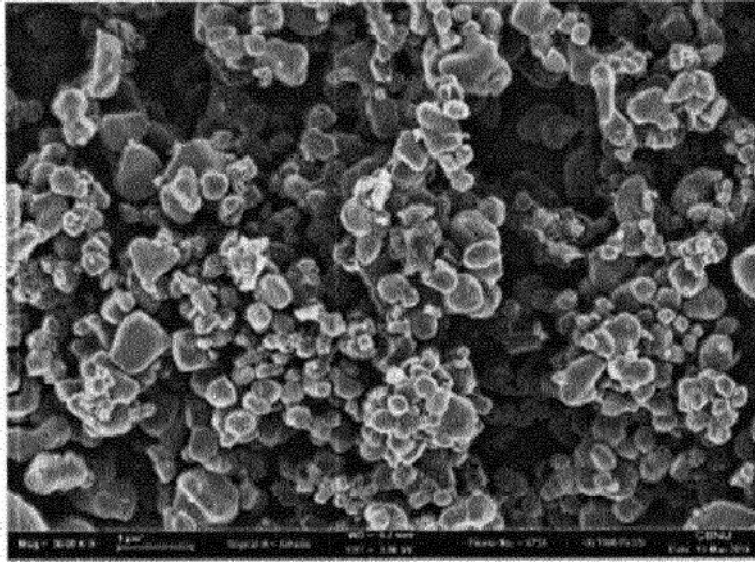


Fig.4