

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 920**

51 Int. Cl.:

B22F 1/00	(2012.01)
B22F 3/10	(2006.01)
C08L 59/02	(2006.01)
C08L 59/04	(2006.01)
C08L 61/00	(2006.01)
B22F 3/22	(2006.01)
B22F 1/10	(2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.06.2015 PCT/EP2015/062057**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2015 WO15185468**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2015 E 15725628 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2024 EP 3148728**

54 Título: **Procedimiento para la producción de molduras sinterizadas**

30 Prioridad:

02.06.2014 EP 14170748

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.07.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HERMANT, MARIE-CLAIRE y
VON BERNSTORFF, BERND-STEFFEN**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 974 920 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 producción de molduras sinterizadas

5 La presente invención se refiere a un proceso mejorado para la producción de molduras sinterizadas moldeando una mezcla de un polvo cerámico o metálico sinterizable y polioximetileno o un copolímero que contiene una mayoría de unidades de oximetileno como aglutinante para dar un compacto, eliminando el aglutinante del compacto mediante tratamiento con un ácido gaseoso, y sinterizando la moldura resultante.

10 Las partículas de polímero comercializadas con la marca Catamold® comprenden polvos inorgánicos, en particular polvos metálicos o polvos cerámicos. Normalmente, estos polvos se recubren primero con una fina capa de polietileno y luego se componen en un aglutinante de polioximetileno. Después, estos gránulos de Catamold se procesan mediante moldeo por inyección para dar un producto verde, se convierten en un producto marrón mediante la eliminación del aglutinante y, a continuación, se sinterizan para obtener un moldeo sinterizado. El procedimiento se conoce como moldeo por inyección de metal (MIM) y permite producir productos moldeados metálicos o cerámicos con formas complejas.

15 Los productos verdes producidas con el uso de homo o copolímeros de polioximetileno tienen muy buenas propiedades mecánicas, en particular la estabilidad dimensional.

La eliminación del aglutinante se consigue a menudo mediante la exposición a una atmósfera ácida, por ejemplo una atmósfera de HNO₃, entre 110 y 140°C, que produce la descomposición del aglutinante POM. La despolimerización ácida del POM permite la eliminación completa del aglutinante. El revestimiento delgado de polietileno de las partículas inorgánicas las une entre sí en el producto marrón obtenido.

20 El producto marrón se sinteriza preferentemente en un horno de sinterización a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 1100 a 1700°C, para dar el moldeoado metálico o cerámico deseado.

25 El documento EP-A-413 231 describe un procedimiento para la producción de molduras inorgánicas sinterizadas en el que se moldean por inyección o extrusión compactos de polvos sinterizables y polioximetileno como aglutinante. El aglutinante se elimina de estos compactos mediante tratamiento con un ácido gaseoso o trifluoruro de boro gaseoso, preferentemente en una corriente de gas portador inerte, y los productos resultantes se sinterizan.

El documento EP-A-0 701 875 se refiere a un procedimiento para la producción de compactos metálicos mediante moldeo por inyección de polvo. La desaglutinación de homo- y copolímeros de polioximetileno se realiza en presencia de un ácido que puede ser ácido nítrico, ácido oxálico o trifluoruro de boro.

30 Una característica común de ambos procedimientos es el tipo de ácidos que se utilizarán para eliminar el aglutinante, a saber, ácidos gaseosos a temperatura ambiente, por ejemplo los haluros de hidrógeno y el sulfuro de hidrógeno, o líquidos a temperatura ambiente, como el ácido nítrico, el ácido sulfúrico, el ácido fórmico y el ácido acético. Sin embargo, estos ácidos permanecen en la fase gaseosa y corroen todos los productos del aparato que entran en contacto con la fase gaseosa, o forman películas líquidas que son igualmente corrosivas. Además, la eliminación de estos gases no es sencilla.

35 El documento WO 94/25205 se refiere a un procedimiento para preparación de artículos sinterizados. En el procedimiento se moldea una mezcla de cerámica sinterizable o polvo metálico y polioximetileno o un copolímero que contiene una mayoría de unidades de oximetileno como aglutinante para obtener un compacto. Después, el aglutinante se elimina mediante tratamiento con un ácido gaseoso que es sólido a temperatura ambiente y sublima o se funde o evapora al calentarlo. Es preferente el ácido oxálico anhidro o al ácido oxálico deshidratado. El ácido glioxálico también se describe como adecuado, al igual que el ácido benceno sulfónico, los ácidos naftaleno sulfónico y el ácido maleico, y sus mezclas.

40 El documento US 2012/235330 A1 describe un procedimiento para producir un cuerpo conformado metálico o cerámico a partir de un material termoplástico que comprende A) 40 a 65% de polvo sinterizable inorgánico, B) 35 a 60% de aglutinante, y C) 0 a 5% en volumen de un auxiliar de dispersión. El aglutinante comprende del 50 al 95% de homo- o copolímeros de polioximetileno y del 5 al 50% de un polímero disuelto o disperso en los homo- y copolímeros de polioximetileno con un tamaño de partícula inferior a 1 µm.

45 En el procedimiento actual para el moldeo por inyección de polvos metálicos (MIM) y cerámicos (CIM) que utiliza sistemas aglutinantes a base de poliacetil, el ácido nítrico oxidante se utiliza como catalizador para la etapa de desaglomerado. El uso de este ácido limita el tipo de metales que pueden incorporarse a la materia prima. Metales como el cobre y el aluminio son fuertemente degradados y oxidados por el ácido nítrico. Se requiere un ácido alternativo no oxidante que sea transferible al equipo de desaglutinación actual.

50 El ácido oxálico anhidro o el ácido oxálico deshidratado no siempre consiguen este objetivo.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención superar los problemas con los ácidos existentes para la eliminación de aglutinantes.

El objeto se consigue mediante un procedimiento para la producción de molduras sinterizadas que comprende: moldear una mezcla que comprende A un polvo metálico sinterizable y B1 polioximetileno o un copolímero de polioximetileno que tiene al menos 50 mol% de unidades de repetición-CH₂O-en la cadena polimérica principal como aglutinante para obtener un compacto, eliminar el aglutinante del compacto mediante tratamiento con un ácido gaseoso o líquido para obtener una moldura, y sinterizar la moldura, en el que el ácido se selecciona entre ácido metanosulfónico o una solución de ácido metanosulfónico, ácido oxálico o sus mezclas en un disolvente, seleccionado entre agua, ácidos C₁₋₄-carboxílicos y sus mezclas, en el que como componente B1 una composición termoplástica que comprende de 10 a 90% en peso de un homo- o copolímero de polioximetileno con una masa molar promedio en peso (Mw) en el intervalo de más de 60000 a 200000 g/mol como componente B1.1 y del 10 al 90% en peso de un copolímero de polioximetileno con una masa molar promedio en peso (Mw) comprendida entre 10000 y 60000 g/mol, como componente B1.2, determinándose los pesos moleculares mediante cromatografía de permeación en gel.

Preferentemente, se utiliza una mezcla (materia prima) que comprende:

A.) del 40 al 70% en volumen de un metal pulverulento sinterizable o de una aleación metálica pulverulenta sinterizable o de una cerámica pulverulenta sinterizable o de sus mezclas;

B.) del 30 al 60% en volumen de un aglutinante que comprende la mezcla de:

B1.) del 50 al 98% en peso de uno o más homopolímeros o copolímeros de polioximetileno sobre la cantidad total del componente B;

B2.) del 2 al 35% en peso de una o más poliolefinas, en base a la cantidad total del componente B;

B3.) del 0 al 40% en peso de poli-1,3-dioxolano, poli-1,3-dioxepano o politetrahidrofurano o sus mezclas, en base a la cantidad total del componente B, adicionando la suma de B1.), B2.) y B3.) hasta el 100% en peso.

Ejemplos de polvos metálicos adecuados son los polvos de Fe, Al, Cu, Nb, Ti, Mn, V, Ni, Cr, Co, Mo, W y Si. Los polvos metálicos también pueden emplearse en forma de aleaciones, por ejemplo como fases intermetálicas como TiAl, Ti₃Al y Ni₃Al. El grafito y el negro de carbono también son adecuados. Por supuesto, también es posible utilizar mezclas de varios disolventes orgánicos hidrófobos. Además, se pueden añadir fibras inorgánicas o fibras cortas de, por ejemplo, Al₂O₃, SiC, Si₃N₄ o C a los materiales, que también pueden contener agentes auxiliares, como dispersantes.

Preferentemente, se emplean polvos metálicos seleccionados entre Cu, Mg, Al y aleaciones de MgAl, siendo preferentes específicamente el uso de polvo de Cu.

El tamaño de las partículas de los polvos es generalmente de 0,005 a 100 μm, preferentemente de 0,1 a 50 μm, particularmente preferible de 0,2 a 30 μm.

Las composiciones de aglutinante termoplástico B.) adecuadas para el procedimiento de producción de piezas moldeadas metálicas se describen a modo de ejemplo en EP-A-0 446 708 y en US 2009/0288739 A1.

El aglutinante B1 comprende una mezcla de dos homo o copolímeros de polioximetileno, a saber B1.1 y B1.2, en los que:

– del 10 al 90% en peso de un homo o copolímero de polioximetileno con una masa molar promedio en peso (Mw) comprendida entre más de 60 000 y 200 000 g/mol como componente B1.1 y

– del 10 al 90% en peso de un copolímero de polioximetileno como con una masa molar promedio en peso (Mw) en el intervalo de 10 000 a 60 000 g/mol, como componente B1.2.

El componente B1 se usa preferentemente en una cantidad de 60 a 92 % en peso, más preferentemente de 70 a 86 % en peso.

Además de los homopolímeros de formaldehído o trioxano, también son adecuados los copolímeros de trioxano con, por ejemplo, éteres cíclicos, como el óxido de etileno y el 1,3-dioxolano, o formales, como el butanodiol formal, siendo las cantidades de los comonómeros generalmente del 1 al 20% en peso de los polímeros.

Es preferente, tanto en B1.1 como en B1.2, que la relación entre el peso molecular promedio en peso (MW) y el peso molecular promedio en número (Mn), también denominada polidispersidad o MW/Mn, se encuentre en el intervalo de 3 a 5, preferentemente de 3,5 a 4,5.

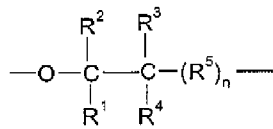
Se prefiere una composición en la que al menos el 90% en peso del componente B1.1, basado en el polímero, deriva del trioxano y opcionalmente del butanodiol formal como monómeros, preferentemente del trioxano y del butanodiol formal como monómeros, con una proporción de butanodiol formal, basada en el polímero, en el intervalo del 1 al 5% en peso, preferentemente del 2 al 3,5% en peso, en particular del 2,5 al 3% en peso.

Se prefiere una composición en la que al menos el 90% en peso del componente B1.2 está basado en el polímero, derivado del trioxano y opcionalmente del butanodiol formal como monómeros, preferentemente del trioxano y del butanodiol formal como monómeros, con una proporción de butanodiol formal, basada en el polímero, en el intervalo de 1 a 30% en peso, preferentemente de 2.7 a 30% en peso, con preferencia de 2,8 a 20% en peso, en particular de 3 a 17% en peso, y una proporción de butilal, basada en el polímero, en el intervalo de 0,7 a 2,5% en peso, preferentemente de 1,0 a 2,0% en peso, en particular de 1,0 a 1,3% en peso. Además, este copolímero de polioximetileno tiene una masa molar promedio en peso (Mw) del orden de 10 000 a 60 000 g/mol, preferentemente de 30000 a 60000 g/mol, en particular de 40000 a 50000 g/mol.

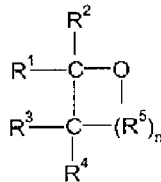
Los pesos moleculares pueden determinarse aquí como se describe en los ejemplos. Los pesos moleculares se determinan generalmente mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). El peso molecular promedio se determina generalmente mediante GPC-SEC.

A continuación se describe con más detalle el componente B1.

De forma muy general, los copolímeros de polioximetileno (POM) de la invención tienen al menos un 50% de unidades de repetición de -CH2O- en la cadena principal del polímero. Se prefieren los copolímeros de polioximetileno que también tienen, junto a las unidades de repetición -CH2O-, hasta un 50 mol%, preferentemente de 0,01 a 20 mol%, en particular de 0,1 a 10 mol%, y muy particularmente preferentemente de 0.5 a 6 mol%, de unidades de repetición

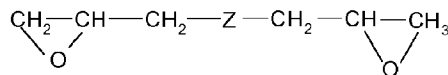


donde R1 a R4 son, de forma mutua e independiente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C1-C4, o un grupo alquilo sustituido por halógeno que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y R5 es -CH2-, -CH2O-, o un grupo metileno sustituido por alquilo C1-C4 o por haloalquilo C1-C4, o un grupo oximetileno correspondiente, y n tiene un valor en el intervalo de 0 a 3. Dichos grupos pueden introducirse ventajosamente en los copolímeros mediante la apertura en anillo de éteres cíclicos. Los éteres cíclicos preferidos son los de la fórmula

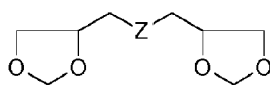


donde R1 a R5 y n son los definidos anteriormente. A modo de ejemplo, pueden mencionarse como éteres cíclicos el óxido de etileno, el 1,2-óxido de propileno, el 1,2-óxido de butileno, el 1,3-óxido de butileno, el 1,3-dioxolano y el 1,3-dioxepano (= butanodiol formal, BUFO), y como comonómeros los oligo o polifórmalos lineales, como el polidioxolano o el polidioxepano.

Materiales igualmente adecuados son los terpolímeros de oximetileno que, a modo de ejemplo, se producen mediante la reacción del trioxano o de uno de los éteres cíclicos descritos anteriormente con un tercer monómero, preferentemente compuestos bifuncionales, de la fórmula



y/o



donde Z es un enlace químico -O-, -ORO- (R = alquileo C1-C8- o cicloalquileo C3-C8-).

Los monómeros preferidos de este tipo son el diglicida de etileno, el éter diglicídico y los diéteres derivados de compuestos de glicidilo y formaldehído, dioxano o trioxano en una proporción molar de 2:1, y también los diéteres

hechos de 2 mol de compuesto de glicidilo y 1 mol de un diol alifático que tenga de 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo los diglicidiléteres de etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, ciclobutano-1,3-diol, 1,2-propanodiol y ciclohexano-1,4-diol, por mencionar sólo algunos ejemplos.

5 Son especialmente preferentes los polímeros de polioximetileno estabilizados por grupos terminales que tienen predominantemente enlaces C-C o -O-CH₃ en los extremos de la cadena.

Al menos el 90% en peso de los copolímeros, basado en el polímero, deriva del trioxano y del butanodiol formal como monómeros.

10 Los copolímeros de polioximetileno derivan, preferentemente de forma exclusiva, del trioxano y del butanodiol formal como monómeros, con una proporción de butanodiol formal, basada en el polímero o en los monómeros, en el intervalo de 1 a 30% en peso, preferentemente de 2,7 a 30% en peso, con preferencia de 2,8 a 20% en peso, en particular de 3 a 10% en peso.

Los pesos moleculares del polímero se ajustan a los valores deseados utilizando butilal como regulador o agente de transferencia de cadena.

15 El uso de butilal (n-butilal) como regulador tiene la ventaja de que no es tóxico, mientras que el metilal está clasificado como tóxico. El uso de butilal como regulador representa una ventaja adicional en comparación con los copolímeros de polioximetileno conocidos por US 6,388,049.

Por lo tanto, es preferible utilizar butilal como regulador en la producción del polímero. Es preferible utilizar una cantidad de 0,1 a 5% en peso, basada en el polímero, particularmente de 0,2 a 4% en peso, en particular de 0,3 a 2% en peso, de butilal.

20 En combinación con la cantidad específica de comonomero y con el peso molecular específico, se obtienen copolímeros de polioximetileno con propiedades mecánicas especialmente adecuadas que los hacen aptos como aditivo modificador de la viscosidad para homo o copolímeros de polioximetileno con un peso molecular más elevado, sin que se produzca un deterioro importante de las propiedades mecánicas, en particular de la dureza. La resistencia a la flexión y la resistencia a la fractura también se mantienen en un nivel alto.

25 La combinación específica de peso molecular, proporción de comonomero, selección de comonomero, proporción de regulador y selección de regulador en los copolímeros de polioximetileno da lugar a propiedades mecánicas especialmente adecuadas, que permiten el uso ventajoso como aditivo modificador de la viscosidad para homo o copolímeros de polioximetileno de mayor peso molecular.

30 Los iniciadores utilizados (también denominados catalizadores) son los iniciadores catiónicos convencionales en la polimerización del trioxano. Son adecuados los ácidos próticos, por ejemplo, los ácidos alquilo y arilsulfónicos fluorados o clorados, siendo ejemplos el ácido perclórico y el ácido trifluorometanosulfónico, o los ácidos de Lewis, por ejemplo, el tetracloruro de estaño, el pentafluoruro de arsénico, el pentafluoruro de fósforo y el trifluoruro de boro, así como sus compuestos complejos y los compuestos similares a las sales, siendo ejemplos los eteratos de trifluoruro de boro y el hexafluorofosfato de trifenilo. Las cantidades utilizadas de los iniciadores (catalizadores) son
35 aproximadamente de 0,01 a 1000 ppm, preferentemente de 0,01 a 500 ppm, y en particular de 0,01 a 200 ppm. Por lo general, es aconsejable añadir el iniciador en forma diluida, preferentemente a concentraciones de entre el 0,005 y el 5% en peso. Los disolventes utilizados para este fin pueden ser compuestos inertes, como hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo, ciclohexano, hidrocarburos alifáticos halogenados, éteres de glicol, etc. Como disolventes se prefieren especialmente la butildiglima (éter dibutílico de dietilenglicol) y el 1,4-dioxano, concretamente la
40 butildiglima.

La invención utiliza particularmente de manera preferente, como iniciadores catiónicos, una cantidad en el intervalo de 0,01 a 1 ppm (preferentemente de 0,02 a 0,2 ppm, en particular de 0,04 a 0,1 ppm), basada en la totalidad de los monómeros y del regulador, de ácidos de Bronsted. En particular, se utiliza HClO₄ como iniciador catiónico.

45 Además de los iniciadores, se pueden utilizar cocatalizadores de forma concomitante. Se trata de alcoholes de cualquier tipo, por ejemplo alcoholes alifáticos de 2 a 20 átomos de carbono, como el alcohol tertamílico, el metanol, el etanol, el propanol, el butanol, el pentanol, el hexanol; alcoholes aromáticos de 2 a 30 átomos de carbono, como la hidroquinona; alcoholes halogenados de 2 a 20 átomos de carbono, como el hexafluoroisopropanol; se da una preferencia muy especial a los glicoles de cualquier tipo, en particular el dietilenglicol y el trietilenglicol; y a los compuestos dihidroxi alifáticos, en particular los dioles que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, como el 1,2-etanodiol,
50 el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,4-hexanodiol, el 1,4-ciclohexanodiol, el 1,4-ciclohexanodimetanol y el neopentilglicol.

Los monómeros, los iniciadores, el cocatalizador y, opcionalmente, el regulador, pueden premezclarse de la manera que se desee, o bien pueden añadirse por separado al reactor de polimerización.

55 Los componentes para la estabilización pueden comprender además fenoles con impedimentos estéricos, como se describe en EP-A 129369 o EP-A 128739.

Los copolímeros de polioximetileno del componente B1.2 se producen por polimerización de trioxano, butanodiol formal y opcionalmente otros comonómeros en presencia de al menos un iniciador catiónico y de butilal como regulador.

5 Es preferible que la mezcla de polimerización se desactive, preferentemente sin ningún cambio de fase, directamente después de la reacción de polimerización. Los residuos de iniciadores (residuos de catalizadores) se desactivan generalmente añadiendo desactivadores (terminadores) a la masa fundida de polimerización. Ejemplos de desactivadores adecuados son el amoníaco, y también las aminas primarias, secundarias o terciarias, alifáticas y aromáticas, por ejemplo, las trialkilaminas, como la trietilamina, o la triacetonediamina. Otros compuestos adecuados son las sales que reaccionan como bases, por ejemplo la sosa y el bórax, y también los carbonatos e hidróxidos de los metales alcalinos y de los metales alcalinotérreos, y además también los alcoholatos, como el etanolato de sodio. Las cantidades de los desactivadores que se suelen añadir a los polímeros son preferentemente de 0,01 ppmw (partes por millón en peso) a 2% en peso. Además, se da preferencia a los compuestos alquílicos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos como desactivadores, cuando éstos tienen de 2 a 30 átomos de carbono en la fracción alquílica. El Li, el Mg y el Na pueden mencionarse como metales particularmente preferidos, y aquí se da especial preferencia al n-butillitio.

En una realización de la invención, de 3 a 30 ppm, preferentemente de 5 a 20 ppm, en particular de 8 a 15 ppm, basado en la totalidad de los monómeros y el regulador, de un terminador de cadena puede ser utilizado concomitantemente. El metóxido de sodio se utiliza en particular como terminador de la cadena.

20 El POM hecho de trioxano y butanodiol formal se obtiene generalmente por polimerización a granel, y para ello se puede utilizar cualquier reactor con un alto nivel de acción de mezclado. La reacción aquí puede llevarse a cabo de forma homogénea, por ejemplo, en una masa fundida, o de forma heterogénea, por ejemplo, como polimerización para dar un sólido o gránulos sólidos. Ejemplos de equipos adecuados son los reactores de bandeja, los mezcladores de arado, los reactores tubulares, los reactores de lista, las amasadoras (por ejemplo, las amasadoras Buss), las extrusoras, por ejemplo las que tienen uno o dos tornillos, y los reactores agitados, y los reactores pueden tener mezcladores estáticos o dinámicos.

El POM de menor peso molecular del componente B1.2 puede producirse de forma especialmente ventajosa utilizando una pequeña cantidad de iniciador, una gran cantidad de regulador y tapando los extremos de la cadena. El POM resultante con un peso molecular medio no sólo es resistente al calor, sino también a los productos químicos, y su viscosidad puede ser inferior en un factor de hasta 1.000 si se compara con un POM convencional de alto peso molecular, como el utilizado hasta ahora en las composiciones de Catamold.

Cuando el POM de menor peso molecular del componente B1.2 se utiliza como aditivo modificador de la viscosidad para el POM con una masa molar promedio en peso superior a 60000 g/mol, preferentemente al menos 80000 g/mol del componente B1.1, la adición da lugar a un sistema de POM que es estable térmica y químicamente y cuya viscosidad puede reducirse de forma significativa.

35 Para la estructura del componente B1.1 y su producción, se puede hacer referencia a las declaraciones anteriores relativas al componente B1.2, con la excepción del peso molecular, de la relación MW/Mn y de las cantidades de regulador y de iniciador catiónico. Además, no es necesario (pero sí preferible) que el comonómero butanodiol formal se utilice concomitantemente en el componente B1.1.

40 Es particularmente preferible que ambos componentes B1.1 y B1.2 sean copolímeros, en particular utilizando los mismos comonómeros en las mismas proporciones de comonómeros.

La cantidad de iniciador catiónico en el procedimiento de producción es preferentemente de 0,05 a 2 ppm, particularmente preferible de 0,1 a 1 ppm.

La relación MW/Mn de los homo o copolímeros de polioximetileno resultantes del componente B1 está preferentemente en el intervalo de 3,5 a 9, particularmente de 4 a 8, en particular de 4,2 a 7,7.

45 Las composiciones termoplásticas de la invención utilizan del 10 al 90% en peso, preferentemente del 30 al 90% en peso, en particular del 50 al 90% en peso, del componente B1.1 y correspondientemente del 10 al 90% en peso, preferentemente del 10 al 70% en peso, en particular del 10 al 50% en peso, del componente B1.2.

50 Las composiciones termoplásticas se producen por separado de los componentes B1.1 y B1.2 y luego se mezclan los dos componentes. La mezcla puede realizarse en cualquier aparato adecuado, como amasadoras o extrusoras. En este caso, se puede comenzar con la premezcla mecánica de los componentes sólidos en partículas B1.1 y B1.2, y luego fundirlos entre sí. También es posible fundir el componente B.1 en una extrusora y añadir el componente B1.2 a dicha fusión. El proceso de mezclado tiene lugar preferentemente a una temperatura en el intervalo de 150 a 220°C, en particular de 180 a 200°C, bajo una presión en el intervalo de 0,5 a 5 bar, en particular de 0,8 a 2 bar.

55 El componente B2 comprende poliolefinas o sus mezclas en una cantidad de 2 a 35 % en peso, preferentemente de 3 a 20 % en peso, en particular preferente de 4 a 15% en peso, basado en la cantidad total de aglutinante B). Los ejemplos de polímeros preferentes son los derivados de C₂₋₈-olefinas, en particular C₂₋₄-olefinas tal como etileno y

ES 2 974 920 T3

- propileno, monómeros vinilaromáticos como el estireno y el alfa-metilestireno, los ésteres vinílicos de los ácidos alifáticos C1-8-carboxílicos, por ejemplo, el acetato de vinilo y propionato de vinilo, éter de vinil alquilo C1-8 tales como vinil metil éter y vinil etil éter, y los (me)acrilatos de alquilo C1-12, como el metacrilato de metilo y el metacrilato de etilo. El componente B2 es preferentemente al menos un polímero de etileno, propileno o un copolímero de estos monómeros.
- Los polímeros adecuados como componente B3 son poli-1,3-dioxipano, poli-1,3-dioxolano, politetrahidrofurano o sus mezclas en una cantidad de 0 a 40% en peso, o, si están presentes, de 2 a 40% en peso (en ese caso el límite superior para el componente B1 es 96% en peso en lugar de 98% en peso), preferentemente de 5 a 30% en peso, más preferentemente de 10 a 26% en peso, basándose en la cantidad total de aglutinante B). Es especialmente preferente el poli-1,3-dioxepano.
- Una vez que se han mezclado todos los componentes, por ejemplo, en un mezclador o extrusor, los materiales se moldean, por ejemplo, mediante moldeo por inyección en máquinas convencionales de moldeo por inyección de tornillo o de émbolo, a una temperatura de 160°C a 200°C y a una presión de 500 a 2 000 bares.
- Los compactos resultantes se tratan con ácidos, que degradan el polioximetileno aglutinante para dar productos gaseosos, predominantemente formaldehído. Los productos de degradación gaseosos se suelen eliminar de la zona de reacción.
- El ácido empleado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención se selecciona entre ácido metanosulfónico o una solución de ácido metanosulfónico, ácido oxálico o sus mezclas en un disolvente, seleccionado entre agua, ácidos C1-4-carboxílicos y sus mezclas.
- El tratamiento con estos ácidos puede emplearse en la fase líquida o, preferentemente, en la fase gaseosa. Cuando se emplean los ácidos en fase gaseosa, se emplean preferentemente junto con el disolvente mencionado anteriormente.
- Preferentemente, la cantidad de ácido metanosulfónico, ácido oxálico o sus mezclas, en la mezcla de ácido/solvente está en el intervalo de 1 a 100 % en peso, más preferentemente de 3 a 90 % en peso, especialmente de 5 a 80 % en peso.
- El ácido C₁₋₄-carboxílico se selecciona preferentemente entre ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico, específicamente es ácido fórmico.
- En la realización más preferente, el aglutinante se elimina mediante tratamiento con un ácido gaseoso, seleccionado entre una solución de ácido metanosulfónico, ácido oxálico o sus mezclas, en un disolvente, seleccionado entre agua, ácidos C₁₋₄-carboxílicos y sus mezclas. El ácido carboxílico preferente es el ácido fórmico.
- Las combinaciones de ácidos más preferentes incluyen:
- Ácido metanosulfónico + ácido fórmico
 - Ácido metanosulfónico + agua
 - Ácido oxálico + ácido fórmico
 - Ácido oxálico + agua.
- Mientras que en el procedimiento de la técnica anterior que utiliza ácido nítrico, el ácido nítrico debe ser anhídrido, y en contraste con el empleo de ácido oxálico anhídrido o ácido oxálico deshidratado, los ácidos empleados según la presente invención pueden emplearse como soluciones acuosas o como soluciones en ácidos C₁₋₄-carboxílicos.
- El ácido oxálico es un sólido a temperatura ambiente, y el ácido metanosulfónico tiene un punto de ebullición elevado de 167°C/10 mm Hg. Por lo tanto, es preferente emplear ambos ácidos en una solución en agua, ácido C₁₋₄-carboxílico, preferentemente ácido C₁₋₃-carboxílico o sus mezclas.
- Durante la eliminación del aglutinante, estos ácidos pueden emplearse solos o junto con un gas portador, como aire, nitrógeno o un gas noble.
- A la temperatura de eliminación del aglutinante, los ácidos a utilizar de acuerdo con la invención pasan primero a la fase gaseosa, en la que actúan sobre el aglutinante.
- Para simplificar la dosificación, puede ser conveniente emplear los ácidos mencionados como soluciones en disolventes polares, preferentemente con puntos de ebullición inferiores a 200°C. Los disolventes adecuados son, en particular, acetona, dioxano, etanol y acetonitrilo. Los disolventes adecuados son, en particular, acetona, dioxano, etanol y acetonitrilo.

ES 2 974 920 T3

La temperatura durante la eliminación del aglutinante es generalmente de 100°C a 160°C, preferentemente por debajo del punto de reblandecimiento del aglutinante.

5 La eliminación del aglutinante puede realizarse a presión reducida o, preferentemente, a presión atmosférica, en cuyo caso también se utiliza un gas portador, en particular nitrógeno. No es necesario el gas portador cuando la eliminación del aglutinante se realiza a presión reducida.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención tiene la ventaja de que la eliminación completa del aglutinante puede efectuarse mediante ácidos orgánicos no oxidantes que permiten emplear polvos metálicos sensibles a la oxidación en los materiales de moldeo MIM.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de molduras sinterizadas que comprende:
 - 5 moldear una mezcla que comprenda A un polvo metálico sinterizable y B1 polioximetileno o un copolímero de polioximetileno que tenga al menos 50 mol% de unidades de repetición-CH₂O-en la cadena polimérica principal como aglutinante para obtener un compacto, eliminar el aglutinante del compacto mediante tratamiento con un ácido gaseoso o líquido para obtener un producto moldeado, y sinterizar el producto moldeado,
 - 10 en el que el ácido se selecciona entre ácido metanosulfónico o una solución de ácido metanosulfónico, ácido oxálico o sus mezclas en un disolvente, seleccionado entre agua, ácidos C₁₋₄-carboxílicosy sus mezclas, en el que como componente B1 una composición termoplástica que comprende
 - del 10 al 90% en peso de un homo o copolímero de polioximetileno con una masa molar promedio en peso (Mw) en el intervalo entre más de 60000 y 200000 g/mol como componente B1.1 y
 - 15 se emplea del 10 al 90% en peso de un copolímero de polioximetileno con una masa molar promedio en peso (Mw) en el intervalo de 10000 a 60 000 g/mol, como componente B1.2, los pesos moleculares siendo determinados por medio de una cromatografía de permeación en gel.
 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la cantidad de ácido metanosulfónico, ácido oxálico o sus mezclas en la mezcla de ácido y disolvente está en el intervalo de 1 a 100 % en peso.
 3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que el ácidoC₁₋₄-carboxílicose selecciona entre ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico.
 - 20 4. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el aglutinante se elimina mediante tratamiento con un ácido gaseoso, seleccionado entre una solución de ácido metanosulfónico, ácido oxálico o sus mezclas en un disolvente, seleccionado entre agua, ácidosC₁₋₄-carboxílicosy sus mezclas.
 5. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el polvo metálico se selecciona entre Cu, Mg y Al.
 6. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se utiliza una mezcla, que comprende
 - 25 A.) del 40 al 70% en volumen de un metal pulverulento sinterizable;
 - B.) del 30 al 60% en volumen de un aglutinante que comprende la mezcla de:
 - B1.) del 50 al 98% en peso de uno o más homopolímeros o copolímeros de polioximetileno sobre la cantidad total del componente B;
 - B2.) del 2 al 35% en peso de una o más poliolefinas, en base a la cantidad total del componente B;
 - 30 B3.) del 0 al 40% en peso de poli-1,3-dioxolano, poli-1,3-dioxepano o politetrahidrofurano o sus mezclas, en base a la cantidad total del componente B, adicionando la suma de B1.), B2.) y B3.) hasta el 100% en peso.
 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que al menos el 90% en peso del componente B1.1, basado en el polímero, deriva del trioxano y opcionalmente del butanodiol formal como monómeros, preferentemente del trioxano y del butanodiol formal como monómeros, con una proporción de butanodiol formal, basada en el polímero, en el intervalo del 1 al 5% en peso, preferentemente del 2 al 3,5% en peso, en particular del 2,5 al 3% en peso.
 - 35 8. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el aglutinante se elimina a presión atmosférica o a presión reducida.