



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 327 405**

51 Int. Cl.:

B22F 1/00 (2006.01)

B22F 3/00 (2006.01)

C10M 107/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03809919 .8**

96 Fecha de presentación : **16.07.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1554072**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.07.2005**

54

Título: **Lubricantes y composiciones de pulvimetalurgia y procedimientos para su utilización.**

30

Prioridad: **25.10.2002 US 280409**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.10.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.10.2009

73

Titular/es: **HOEGANAES CORPORATION**
1001 Taylors Lane
Cinnaminson, New Jersey 08077, US

72

Inventor/es: **Poszmik, George y**
Luk, Sydney

74

Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 327 405 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).

ES 2 327 405 T3

DESCRIPCIÓN

Lubricantes y composiciones de pulvimetalurgia y procedimientos para su utilización.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones de polvos metalúrgicos y procedimientos de utilización de los mismos. Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones de polvos metalúrgicos que comprenden un lubricante mejorado con el fin de incrementar la lubricidad al tiempo que se reducen las presiones de arrancado y deslizamiento.

Antecedentes

15 La industria de la pulvimetalurgia ha desarrollado composiciones a base de polvos metálicos, generalmente a base de polvos de hierro que se procesan en piezas metálicas integradas de múltiples formas y tamaños para su utilización en múltiples industrias, que comprenden la industria automovilística y la electrónica. Un procedimiento de tratamiento en la fabricación de piezas realizadas a partir de composiciones a base de polvos metálicos implican cargar la cavidad de un troquel con una composición a base de polvo y compactar la composición a base de polvo a presión elevada con el fin de producir un compacto "verde". A continuación, se extrae el compacto verde del troquel y se sinteriza la 20 cavidad con el fin de formar la pieza acabada.

Las composiciones de polvos metalúrgicos se proporcionan tradicionalmente con un lubricante con el fin de reducir la fricción interna entre las partículas durante la compactación, con el fin de facilitar la eyección del compacto de la cavidad del troquel, reducir el desgaste del troquel y/o permitir una compactación más uniforme de la composición de 25 polvo metalúrgico. Las fuerzas de fricción interna que se deber superar para extraer la pieza compactada del troquel se miden como presiones de "arrancado" y "resbalado". Las fuerzas de fricción interna aumentan a medida que aumenta la presión de compactación.

Los lubricantes se clasifican como lubricantes internos (secos) o lubricantes externos (rociado). Los lubricantes 30 internos se mezclan con un polvo a base de metal antes de añadir el polvo a base de metal al troquel. Los lubricantes externos se rocían sobre las paredes interiores de la cavidad del troquel antes de añadir la composición de polvo metalúrgico al troquel.

Los lubricantes internos convencionales frecuentemente reducen la fuerza verde del compacto verde. Se cree que 35 durante la compactación el lubricante interno es exudado entre las partículas de hierro y/o las partículas de aleación metálica de tal modo que llena el volumen de los poros entre las partículas e interfiere con la unión entre partículas. Como consecuencia algunas formas no se pueden comprimir utilizando los lubricantes internos conocidos. Los cojinetes altos, de paredes delgadas, por ejemplo, requieren grandes cantidades de lubricante interno para reducir las fuerzas de fricción con la pared del troquel y reducir las fuerzas de eyección necesarias. Estos niveles de lubricante interno, sin embargo, típicamente reducen la resistencia verde a tal punto que los compactos resultantes se derrumban durante la 40 eyección. Además, los lubricantes internos tales como el estearato de zinc afectan negativamente la velocidad de flujo del polvo y la densidad aparente, así como también la densidad verde del compacto, particularmente a presiones de compactación más elevadas. Además, las cantidades excesivas de lubricantes internos pueden resultar en compactos baja integridad dimensional y el lubricante volatilizado puede producir cenizas sobre los elementos calefactores del 45 horno de sinterización.

Con el fin de evitar los problemas provocados por los lubricantes internos descritos anteriormente, se conoce la utilización de un lubricante de rociado externo en lugar de un lubricante interno. Sin embargo, la utilización de 50 lubricantes externos incrementa el tiempo del ciclo de compactación y resulta en una compactación menos uniforme. Un ejemplo de lubricante externo se da a conocer en la patente US nº 5.518.639 concedida a Luk, cedida a Hoeganaes Corporation.

En consecuencia, existe la necesidad en la materia de composiciones para pulvimetalurgia que se puedan utilizar en la fabricación de comprimidos crudos fuertes fáciles de eyectar del troquel sin la necesidad de un lubricante externo. 55 Las soluciones anteriores a este problema se describen en las patentes US nº 5.498.276, nº 5.290.336, nº 5.154.881 y nº 5.256.185 concedidas a Luk, cedidas a Hoeganaes Corporation. La patente US nº 5.498.276 da a conocer la utilización de un poliéter como lubricante para composiciones de polvos metalúrgicos que proporciona una mejorada resistencia y comportamiento de eyección del compacto verde a la vez que una compresibilidad equivalente o superior en relación a la utilización de otros lubricantes. La patente US nº 5.290.336 da a conocer la utilización de composiciones 60 agregantes/lubricantes que comprenden un ácido orgánico dibásico y uno o más componentes polares adicionales que proporcionan propiedades físicas mejoradas a la composición de polvo tales como densidad aparente, fluidez, compresibilidad y resistencia verde. La patente US nº 5.154.881 da a conocer la utilización de un lubricante de amida que se mezcla con polvos a base de hierro que permite la compactación de la composición de polvo a una temperatura más elevada sin un desgaste significativo del troquel y mejora la resistencia verde y la densidad. Así, la industria 65 pulvimetalúrgica busca un lubricante que resuelva estas necesidades.

Sumario

Las composiciones de polvos metalúrgicos de la presente invención comprenden polvos a base de metales y lubricantes sólidos. En una forma de realización, las composiciones de polvos metalúrgicos están compuestas de partículas discretas de un polvo a base de metal que se mezcla con partículas discretas de un lubricante sólido. En otra forma de realización, la composición metalúrgica está compuesta de un polvo a base de metal que está recubierto de un lubricante sólido. En algunas formas de realización la composición metalúrgica comprende un agregante.

Los lubricantes sólidos comprenden lubricantes de polialquileno funcionalizado o, por el contrario, una combinación de lubricante de polialquileno funcionalizado y por lo menos un lubricante adicional. Los lubricantes de polialquileno funcionalizado son de fórmula:

$$Q_1 - (R_1)_x, \quad (a),$$

$$Q_1 - (R_1 - Q_2)_n - R_2 \quad (b),$$

$$Q_1 - (R_1 - Q_2)_n - R_2 - Q_3 \quad (c),$$

$$R_1 - Q_1 - (R_2 - Q_2)_n - R_3 \quad (d),$$

o combinaciones de los mismos. Q_1 , Q_2 y Q_3 pueden ser lo mismo o diferente entre sí y son cada uno independientemente un polialquileno lineal o ramificado que comprende entre 8 y 1000 átomos de carbono. R_1 , R_2 y R_3 son cada uno de ellos independientemente, un grupo fosfato, un grupo fosfito, hipofosfato, hipofosfito, polifosfato, tiosulfato, ditiofosfato, tiocarbamato, ditiocarbamato, ditiocarbamato, borato, tiosulfato, grupos sulfato o grupo sulfonato, n está comprendido entre 0 y aproximadamente 10 y x está comprendido entre 1 y aproximadamente 30. Los grupos funcionales pueden estar en forma ácida o neutra.

Los lubricantes adicionales comprende poliamidas, ácidos grasos de entre C_{10} y C_{25} , sales metálicas de ácidos grasos de entre C_{10} y C_{25} , sales metálicas de poliamidas, polialcanos de cadena lineal o ramificada no funcionalizados, alcoholes, o combinaciones de los mismos. Los lubricantes adicionales tienen un rango de puntos de fusión que empieza a una temperatura de por lo menos 30°C.

El lubricante sólido comprende un lubricante de polialquileno funcionalizado, o una mezcla de lubricante de polialquileno funcionalizado y por lo menos un lubricante adicional. En una forma de realización, el lubricante sólido está compuesto de partículas discretas de lubricante de polialquileno funcionalizado y por lo menos un lubricante adicional. En otra forma de realización, el lubricante sólido es una mezcla fundida de un lubricante de polialquileno funcionalizado y por lo menos un lubricante adicional de este modo formando una mezcla homogénea de los mismos.

La presente invención comprende asimismo unos procedimientos de preparación de las composiciones de polvos metalúrgicos. En una forma de realización, las composiciones de polvos metalúrgicos se preparan mediante el mezclado de partículas discretas de lubricante sólido y partículas discretas de polvo a base de metal. En otra forma de realización, el polvo a base de metal se recubre con el lubricante sólido.

La presente invención comprende asimismo procedimientos de fabricación de piezas metálicas. Las piezas metálicas se preparan proporcionando una composición de polvo metalúrgico de la presente invención y comprimiendo la composición de polvo metalúrgico a una presión de por lo menos 5 tsí con el fin de formar una pieza metálica.

Descripción detallada

La presente invención se refiere a composiciones de polvo metalúrgico, procedimientos de preparación de dichas composiciones, procedimientos de utilización de dichas composiciones para realizar piezas compactadas, procedimientos para fabricar lubricantes sólidos para ser utilizados en composiciones de polvos metalúrgicos. Las composiciones de polvos metalúrgicos de la presente invención comprenden un polvo a base de metal y un lubricante sólido. En una forma de realización, la composición metalúrgica está compuesta de partículas discretas de polvo a base de metal que se mezcla con partículas discretas de lubricante. En otra forma de realización, la composición metalúrgica está compuesta de polvos a base de metal que se recubren con el lubricante sólido.

El lubricante sólido comprende un lubricante de polialquileno funcionalizado o, por el contrario, una combinación de lubricante de polialquileno funcionalizado y por lo menos un lubricante adicional. El lubricante sólido comprende un polialquileno funcionalizado que tiene un grupo fosfato, un grupo fosfito, hipofosfato, hipofosfito, polifosfato, tiosulfato, ditiofosfato, tiocarbamato, ditiocarbamato, borato, tiosulfato, un grupo sulfato, un sulfonato, o combinaciones de los mismos.

Las composiciones de polvos metalúrgicos de la presente invención se utilizan para la fabricación de componentes compactos que se extraen con facilidad del troquel de compactación tal como se muestra por las presiones de arrancado y deslizamiento asociadas con la extracción del componente de un troquel. La presión de arrancado mide la fricción estática que se debe superar con el fin de iniciar la eyección de una pieza compactada de un troquel. La presión de

ES 2 327 405 T3

deslizamiento es una medida de la fricción cinética que se debe superar para continuar la eyección de la pieza de la cavidad del troquel.

5 Las propiedades verdes, tales como la densidad verde, resistencia verde, expansión verde también se mejoran mediante la utilización de los lubricantes sólidos. Los lubricantes sólidos incrementan las densidades verdes y las densidades sinterizadas de las piezas compactas a la vez que mantienen una compresibilidad igual o superior en comparación con los lubricantes convencionales.

10 Las composiciones de polvos metalúrgicos de la presente invención comprenden polvos a base de metales de la clase generalmente utilizada en la industria pulvimetalúrgica, tales como polvos a base de hierro y polvos a base de níquel. Los ejemplos de polvos "a base de hierro", tal como se utiliza el término en la presente memoria, son polvos de hierro sustancialmente puro, polvos de hierro prealeado con otros elementos (por ejemplo, elementos para producir acero) que incrementan la resistencia, endurecimiento, propiedades electromagnéticas u otras propiedades deseables del producto final, y polvos de hierro a los que se les ha unido por difusión dichos otros elementos.

15 Los polvos de hierro esencialmente puro que se utilizan en la presente invención son polvos de hierro que no contienen más de aproximadamente el 1,0% en peso, preferentemente no más del 0,5% en peso de impurezas normales. Los ejemplos de dichos polvos de hierro de grado metalúrgico altamente comprimibles, son la serie de polvos de hierro puro ANCORSTEEL 1000, por ejemplo 1000, 1000B y 1000C, disponible de Hoeganaes Corporation, Riverton, New Jersey. Por ejemplo, el polvo de hierro ANCORSTEEL 1000 tiene un perfil típico de tamiz de aproximadamente el 22% en peso de partículas con número de tamiz inferior a 325 (serie U.S.) y aproximadamente el 10% en peso de partículas superiores al número 100 de tamiz, con el resto entre estos dos tamaños (cantidades traza superiores a número de tamiz 60). El polvo ANCORSTEEL 1000 tiene una densidad aparente comprendida entre aproximadamente 2,85 y 3,00 g/cm³, típicamente de 2,94 g/cm³. Otros polvos de hierro que se utilizan en la presente invención son polvos 20 típicos de esponja de hierro, tales como el polvo ANCOR MH-100 de Hoeganaes.

25 Opcionalmente, los polvos a base de hierro pueden incorporar uno o más elementos de aleación con el fin de incrementar las propiedades mecánicas y otras de la pieza metálica acabada. Dichos polvos a base de hierro son polvos de hierro, preferentemente sustancialmente hierro puro, que se ha aleado previamente con uno o más de tales elementos. Los polvos prealeados se preparan haciendo un fundido de hierro y los elementos de aleación deseados y luego atomizando el fundido, por lo que las gotitas atomizadas forman el polvo cuando se solidifican.

30 Los ejemplos de elementos aleantes que se prealean con el polvo de hierro comprenden, aunque sin quedar limitados a ello, molibdeno, manganeso, magnesio, cromo, silicio, cobre, níquel, oro, vanadio, columbio (niobio), grafito, fósforo, aluminio y combinaciones de los mismos. La cantidad de elemento o elementos aleantes incorporados depende de las propiedades deseadas para la pieza metálica final. Los polvos de hierro prealeados que incorporan dichos elementos aleantes se encuentran disponibles de Hoeganaes Corp. como parte de su línea de polvos ANCORSTEEL.

35 Un ejemplo adicional de los polvos a base de hierro son los polvos a base de hierro unido por difusión que son partículas de hierro esencialmente puro con una capa o recubrimiento de uno o más metales, tales como los elementos para producir acero, difundidos en la superficie exterior. Dichos productos comercialmente disponibles comprenden el polvo unido por difusión DISTALOY 4600A de Hoeganaes Corporation, que comprende aproximadamente el 1,8% níquel, aproximadamente 0,55% molibdeno y aproximadamente 1,6% cobre y DISTALOY 4800A un polvo unido por difusión de la Hoeganaes Corporation, que comprende aproximadamente el 4,05% níquel, aproximadamente el 0,55% 45 molibdeno y aproximadamente el 1,6% cobre.

Un polvo preferido a base de polvo de hierro es hierro prealeado con molibdeno (Mo). El polvo se produce mediante la atomización de un fundido de hierro sustancialmente puro que comprende entre aproximadamente 0,5 y 2,5% de Mo. Un ejemplo de tal polvo es el polvo de acero ANCORSTEEL 85HP de Hoeganaes, que comprende 50 aproximadamente el 0,85% en peso de Mo, menos de aproximadamente el 0,4% en peso, en total, de otros materiales tales como manganeso, cromo, silicio, cobre, níquel o aluminio, y menos de aproximadamente el 0,02% en peso, de carbono. Otro ejemplo de tal polvo es el polvo de acero ANCORSTEEL 4600V de Hoeganaes, que comprende aproximadamente entre el 0,5 y el 0,6% en peso de molibdeno y aproximadamente entre el 1,5 y el 2,0% en peso de níquel y aproximadamente entre el 0,1 y el 0,25% en peso de manganeso y menos de aproximadamente el 0,02% en peso de 55 carbono.

Otro polvo prealeado a base de hierro que se puede utilizar en la presente invención se da a conocer en la patente US nº 5.108.493 titulada "Steel powder admixture having distinct pre-alloyed powder of iron alloys". Esta composición de polvo de acero es una mezcla de dos polvos prealeados a base de hierro diferentes, siendo uno un prealeado 60 de hierro con entre el 0,5 y el 2,5% en peso de molibdeno, siendo el otro un prealeado de hierro carbono y con por lo menos aproximadamente el 25% en peso de un componente de elemento de transición, en el que este componente comprende por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo constituido por cromo, manganeso, vanadio y columbio. La mezcla está en una proporción que proporciona por lo menos aproximadamente el 0,05% en peso del componente de elemento de transición a la composición de polvo de acero. Un ejemplo de tal polvo es el polvo de 65 acero ANCORSTEEL 41 AB comercialmente disponible de Hoeganaes, que comprende aproximadamente el 0,85% en peso de molibdeno, aproximadamente el 1% en peso de níquel, aproximadamente el 0,9% en peso de manganeso, aproximadamente el 0,75% en peso de cromo y aproximadamente el 0,5% en peso de carbón.

ES 2 327 405 T3

Otros polvos a base de hierro que son de utilidad en la práctica de la presente invención son los polvos ferromagnéticos. Un ejemplo es un polvo de hierro prealeado con una pequeña cantidad de fósforo.

Los polvos a base de hierro que son de utilidad en la práctica de la presente invención incluyen también los polvos de acero inoxidable. Estos polvos de acero inoxidable están comercialmente disponibles en múltiples grados en la serie ANCOR® de Hoeganaes, tales como los polvos ANCOR® 303L, 304L, 316L, 410L, 430L, 434L y 409Cb.

Las partículas de hierro o hierro prealeado tienen un tamaño medio ponderado de partícula tan bajo como una micra o inferior, o hasta entre aproximadamente 850 y 1000 micras, pero generalmente las partículas tendrán un tamaño medio compensado máximo de partícula comprendido entre 10 y 500 micras. Son preferibles las partículas de hierro o hierro prealeado con un tamaño medio compensado máximo de partícula de hasta 350 micras; más preferentemente las partículas tendrán un tamaño medio compensado de partícula comprendido entre aproximadamente 25 y 150 micras, y más preferentemente entre 80 y 150 micras.

Los polvos a base de metales utilizados en la presente invención pueden comprender también polvos a base de níquel. Los ejemplos de polvos "a base de níquel", tal como se utiliza el término en la presente invención, son polvos de níquel sustancialmente puro y polvos de níquel prealeado con otros elementos que incrementan la dureza, endurecibilidad, propiedades electromagnéticas u otras propiedades deseables del producto final. Los polvos a base de níquel se mezclan con uno cualquiera de los polvos aleantes mencionados anteriormente con respecto a los polvos a base de hierro comprendiendo hierro. Los ejemplos de polvos a base de níquel comprenden los comercialmente disponibles de ANCORSPRAY® de Hoeganaes tales como los polvos N-70/30 Cu, N-80/20 y N-20.

Las composiciones de polvo metalúrgico de la presente invención también pueden comprender una cantidad menor de un polvo de aleación. Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "polvos de aleación" se refiere a materiales que son capaces de formar aleaciones con materiales a base de hierro o níquel cuando se sinterizan. Los polvos de aleación que se mezclan con polvos a base de metales de la clase descrita anteriormente son los conocidos en la materia de la metalurgia para incrementar la resistencia, endurecimiento, propiedades electromagnéticas u otras propiedades deseables en el producto final sinterizado. Los elementos productores de acero se encuentran entre los mejor conocidos de estos materiales.

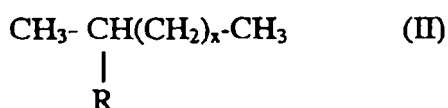
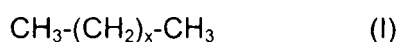
Los ejemplos específicos de materiales de aleación comprenden, pero sin limitarse a, molibdeno elemental, manganeso, cromo, silicio, cobre, níquel, estaño, vanadio, columbio (niobio), carbono metalúrgico (grafito), fósforo, aluminio, azufre y combinaciones de los mismos. Otros materiales de aleación adecuados son aleaciones binarias de cobre con estaño fósforo; ferro-aleaciones de manganeso, cromo, boro, fósforo o silicio; eutécticos terciarios y cuaternarios de bajo punto de fusión de carbono y dos o tres de hierro, vanadio, manganeso, cromo y molibdeno; carburos de tungsteno o silicio; nitruros de silicio y sulfuros de manganeso o molibdeno.

Los polvos de aleación están en forma de partículas que generalmente son de tamaño inferior al de las partículas del polvo a base de metal con el que se mezclan. Las partículas de aleación generalmente tienen un tamaño medio ponderado de partícula inferior a aproximadamente 100 micras, preferentemente inferior a 75 micras, más preferentemente inferior a aproximadamente 30 micras y todavía más preferible comprendido entre 5 y 20 micras. La cantidad de polvo de aleación presente en la composición dependerá de las propiedades deseadas para la pieza final sinterizada. Generalmente, la cantidad será menor, hasta aproximadamente el 5% en peso del total del peso de la composición de polvo, aunque hasta entre el 10 y el 15% en peso puede estar presente en ciertos polvos especializados. Un intervalo preferido adecuado para la mayoría de las aplicaciones está comprendido entre aproximadamente el 0,25 y el 4,0% en peso.

Los polvos a base de metal generalmente comprenden por lo menos aproximadamente el 80% en peso, preferentemente por lo menos el 85% en peso, y más preferentemente por lo menos el 90% en peso de la composición de polvo metalúrgico.

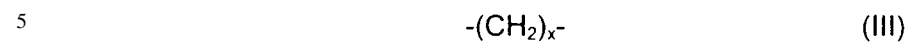
De acuerdo con la presente invención, uno o más de los polvos a base de metal se mezclan con un lubricante sólido con el fin de formar una composición de polvo metalúrgico. El lubricante sólido está compuesto de un lubricante de polialquileno funcionalizado o, por el contrario, una combinación de lubricante de polialquileno funcionalizado y por lo menos un lubricante adicional.

El término "polialquileno" se refiere a (a) compuestos lineales o ramificados que comprenden cadenas de átomos de carbono de fórmula general:



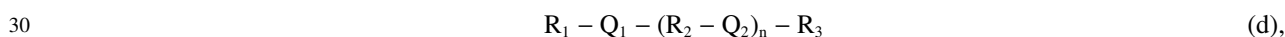
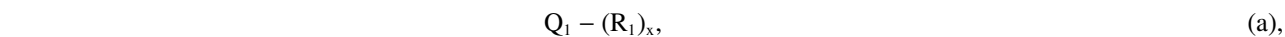
ES 2 327 405 T3

o (b) compuestos lineales o ramificados de unidades repetidas que comprenden cadenas de átomos de carbono de la siguiente fórmula general



15 en la que x está comprendido entre 1 y 50 y R es un grupo ramificante convencional conocido por los expertos en la materia. Por ejemplo, R es H, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, o un grupo pentilo. Los compuestos pueden comprender enlaces carbono-carbono simples, dobles o triples. La cadena de carbonos puede ser saturada o insaturada. Polialquileno comprende cadenas de carbono naturales o polímeros tratados sintéticamente. Los polialquilenos naturales comprenden, por ejemplo, estearatos.

20 La expresión “polialquileno funcionalizado” se refiere a un polialquileno que comprende uno o más grupos funcionales capaces de tomar parte en una reacción. Por ejemplo, lubricante de polialquileno funcionalizado comprende compuestos de fórmula:



o combinaciones de las mismas. Q₁, Q₂ y Q₃ pueden ser lo mismo o diferente entre si y cada uno es independientemente un polialquileno lineal o ramificado que comprende entre 8 y 1000 átomos de carbono. R₁, R₂ y R₃ son cada uno de ellos independientemente un grupo funcional. Los grupos funcionales comprenden un grupo fosfato, grupo fosfito, hipofosfato, hipofosfito, polifosfato, tiosulfato, ditiosulfato, tiocarbamato, ditiocarbamato, borato, tiosulfato, grupo sulfato o grupo sulfonato. “n” está comprendido entre 0 y aproximadamente 10 y “x” esta comprendido entre 1 y aproximadamente 30. Los grupos funcionales pueden estar en forma ácida o neutralizada.

40 Preferentemente, el polialquileno utilizado en el lubricante de polialquileno funcionalizado comprende entre 8 y 500 átomos de carbono, más preferentemente entre aproximadamente 8 y aproximadamente 100 átomos de carbono y todavía más preferentemente entre aproximadamente 8 y 50 átomos de carbono. Preferentemente el polialquileno es polietileno, polipropileno, polibutileno, polipentileno o combinaciones de los mismos. En una forma de realización, Q₁, Q₂ y Q₃ son polialquilenos que presentan aproximadamente 18 átomos de carbono.

45 Los lubricantes de polialquileno funcionalizado se preparan mediante la reacción de aproximadamente un 65% y aproximadamente 99% en peso de alcohol polialquilénico con entre aproximadamente el 35 y el 1% en peso de reactivo capaz de añadir un grupo funcional R₁, R₂ y R₃ a un polialquileno. Más preferentemente, se hace reaccionar entre aproximadamente el 70% y el 95% en peso de un alcohol polialquilénico con entre aproximadamente entre el 30 y el 5% en peso de reactivo capaz de añadir un grupo funcional R₁, R₂ y R₃ a un polialquileno. Más preferentemente, se hace reaccionar entre aproximadamente el 80% y el 90% en peso de un alcohol polialquilénico con entre aproximadamente el 20% y el 10% en peso de un reactivo capaz de añadir un grupo funcional R₁, R₂ y R₃ al polialquileno. El producto de reacción se filtra y se enfría a temperatura ambiente. Después de enfriado, se microniza el producto de reacción en un polvo fino.

55 En una forma de reacción, el reactivo capaz de añadir un grupo funcional R₁, R₂ y R₃ a un polialquileno es ácido fosfórico o derivado del mismo. Los derivados de ácido fosfórico comprenden los compuestos conocidos por los expertos en la materia. Los derivados del ácido fosfórico comprenden por ejemplo oxiclorigen fosforoso y pentóxido de fósforo. Preferentemente el alcohol polialquilénico se hace reaccionar con ácido fosfórico o pentóxido de fósforo. Más preferentemente, el polialquileno se hacer reaccionar con pentóxido de fósforo.

60 El alcohol polialquilénico y el reactivo capaz de añadir un grupo funcional R₁, R₂ y R₃ a un polialquileno y se hacen reaccionar entre aproximadamente 1 y 15 horas. Preferentemente, el alcohol polialquilénico y el reactivo capaz de añadir un grupo funcional R₁, R₂ y R₃ al polialquileno se hacen reaccionar entre aproximadamente 1 y 10 horas, y más preferentemente entre aproximadamente 2 y 4 horas.

65 El alcohol polialquilénico y el reactivo capaz de añadir un grupo funcional R₁, R₂ y R₃ al polialquileno se mantienen a una temperatura comprendida entre aproximadamente 70 y 100°C. Preferentemente, el alcohol polialquilénico

ES 2 327 405 T3

y el reactivo capaz de añadir un grupo funcional R_1 , R_2 y R_3 a un polialquileno se mantienen a una temperatura comprendida entre aproximadamente 70 y 90°C y más preferentemente entre aproximadamente 70 y 85°C. Todavía más preferentemente los reactivos se mantienen a una temperatura comprendida entre aproximadamente 70 y 80°C.

5 En una forma de realización, los lubricantes de polialquileno funcionalizado se sintetizan haciendo reaccionar entre aproximadamente 80% y 95% en peso de alcohol estearílico con entre aproximadamente el 5% y el 20% en peso de pentóxido de fósforo (P_2O_5) durante entre aproximadamente 2 a 4 horas a entre aproximadamente 75 y 90°C. El producto de la reacción comprende una mezcla de estearil fosfato, diestearil fosfato y alcohol estearílico sin reaccionar con un punto de fusión comprendido entre aproximadamente 70 y aproximadamente 72°C.

10 En otra forma de realización, se hace reaccionar aproximadamente el 80% en peso de alcohol estearílico con aproximadamente un 20% en peso de pentóxido de fósforo durante entre aproximadamente 2 y 4 horas a entre aproximadamente 75 y 90°C.

15 En una forma de realización, un número de ácido caracteriza al lubricante polialquilénico funcionalizado. El número de ácido se determina mediante los procedimientos de titulación adecuados utilizando hidróxido potásico. El número de ácido se encuentra comprendido entre 170 y 210 mg de KOH por mg de lubricante polialquilénico funcionalizado. Preferentemente, el número de ácido se encuentra comprendido entre aproximadamente 180 y aproximadamente 200 mg de KOH por mg de lubricante de polialquileno funcionalizado.

20 En algunas formas de realización, los lubricantes sólidos comprenden una combinación de lubricante de polialquileno funcionalizado y por lo menos un lubricante adicional. Los lubricantes adicionales son lubricantes internos convencionales que comprenden, por ejemplo, ésteres de ácidos montánicos con alcoholes multifuncionales. Éster de ácido montánico comprende por ejemplo Licowax E[®] disponible de Clariant Corporation. Los ejemplos de tales lubricantes adicionales comprenden compuestos de estearato, tales como los estearatos de litio, zinc, manganeso y calcio comercialmente disponibles de Witco Corp. y poliolefinas comercialmente disponibles de Shamrock Technologies, Inc.; mezclas de estearatos de zinc y litio comercialmente disponibles de Alcan Powders & Pigments como Ferrolube M y mezclas de bis-estearamidas de etileno con estearatos de metales tales como Witco ZB-90. Otros lubricantes convencionales que se pueden utilizar como parte del lubricante sólido comprenden ACRAWAX (disponible de Lonza Corporation) y KENOLUBE (disponible de Höganäs AG, Suecia).

Preferentemente, los lubricantes adicionales son o aminas, amidas o poliamidas, sales metálicas de poliamidas, ácidos grasos C_{10} a C_{25} , o alcoholes grasos, sales metálicas de ácidos grasos o combinaciones de los mismos.

35 Preferentemente, los lubricantes adicionales de poliamida tienen un ámbito de puntos de fusión que comienza a temperaturas de por lo menos 70°C. Más preferentemente, el lubricante adicional de poliamida es bis-estearamida de etileno. La bis-estearamida de etileno se encuentra comercialmente disponible de múltiples distribuidores, por ejemplo, Lonza Corporation como ACRAWAX.

40 Los lubricantes adicionales de ácido graso C_{10} a C_{25} adicionales son un ácido alifático monocarboxílico saturado o insaturado. Preferentemente, el ácido monocarboxílico es un ácido saturado C_{12} - C_{20} . El ácido monocarboxílico saturado más preferible es el ácido esteárico. El ácido monocarboxílico insaturado más preferible es ácido oleico. Por el contrario, se puede utilizar un lubricante adicional de sal metálica del ácido graso C_{10} a C_{25} en lugar del ácido graso C_{10} a C_{25} .

45 Las mejoras benéficas sobre las propiedades verdes que resultan de la utilización de lubricantes de polialquileno funcionalizado son generalmente proporcionales a la cantidad de lubricante de polialquileno funcionalizado utilizadas relativa a uno cualquiera de los lubricantes internos. De este modo, es preferible que el lubricante de polialquileno funcionalizado comprenda por lo menos aproximadamente el 10%, preferentemente por lo menos aproximadamente el 30%, más preferentemente por lo menos aproximadamente el 50% y todavía más preferible por lo menos aproximadamente el 75% en peso del lubricante interno sólido presente en la composición de polvo metalúrgico. En algunas formas de realización, el lubricante de polialquileno funcionalizado comprende la totalidad de lubricante sólido.

55 El tamaño medio ponderado de partícula de las partículas discretas de lubricante sólido está preferentemente comprendido entre aproximadamente 2 y aproximadamente 200 micras, más preferentemente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 150 micras y todavía más preferentemente entre aproximadamente 10 y 110 micras. Preferentemente aproximadamente el 90% en peso de partículas de polialquileno funcionalizado son inferiores a aproximadamente 200 micras, preferentemente inferiores a aproximadamente 175 micras y más preferentemente inferiores a aproximadamente 150 micras. Preferentemente por lo menos el 90% en peso de las partículas del lubricante de polialquileno funcionalizado es superior a aproximadamente 3 micras, preferentemente superior a 5 micras y lo más preferible superior a aproximadamente 10 micras. El tamaño de partícula se mide mediante procedimientos convencionales de difracción láser.

65 El lubricante sólido se mezcla en el polvo metalúrgico generalmente en una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 20% en peso, con base en el peso de la composición de polvo metalúrgico. Preferentemente, el lubricante sólido comprende entre aproximadamente el 0,05 y aproximadamente el 5% en peso, más preferentemente entre aproximadamente el 0,05 y el 2% en peso y todavía más preferible entre aproximadamente el 0,05 y el 0,8% en peso, lo más preferible entre aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el 0,3% en peso, con base en el peso total de la composición.

ES 2 327 405 T3

ción de polvo metalúrgico. Todavía más preferible, el lubricante sólido comprende aproximadamente el 0,2% en peso de la composición de polvo metalúrgico.

5 En una forma de realización, las composiciones de polvos metalúrgicos comprenden entre aproximadamente el 0,1% y aproximadamente el 0,3% en peso del lubricante de polialquileno funcionalizado. Preferentemente, las composiciones de polvo metalúrgico comprenden aproximadamente el 0,2% en peso del lubricante de polialquileno funcionalizado.

10 Opcionalmente, se puede incorporar un agente agregante en la composición de polvo metalúrgico. El agente agregante es de utilidad para evitar la segregación y/o espolvoreo de los polvos de aleación o cualquier otro de los aditivos especiales comúnmente utilizados con los polvos de hierro o acero. Por consiguiente, el agente agregante mejora la uniformidad de composición y homogeneidad de aleación de las piezas metálicas sinterizadas finales.

15 Los agentes agregantes que se pueden utilizar en el presente procedimiento son los comúnmente utilizados en la materia de la pulvimetalurgia. Los ejemplos comprenden los ilustrados en la patente US n° 4.483.905 y la patente US n° 4.834.800. Dichos agregantes comprenden poliglicoles tales como el polietilenglicol o polipropilenglicol, glicerol, alcohol polivinílico, homopolímeros o copolímeros de acetato de vinilo; ésteres celulósicos o resinas de éteres, polímeros de metacrilato o copolímeros, resinas alquílicas, resinas de poliuretano, resinas de poliéster y combinaciones de las mismas. Otros ejemplos de agentes agregantes aplicables son los óxidos de polialquileno de elevado peso molecular. Los agentes agregantes se pueden añadir al polvo a base de metal según el procedimiento dado a conocer en
20 las patentes US n° 4.483.905 y US n° 4.834.800.

25 Generalmente, el agente agregante se añade en forma líquida y se mezcla con los polvos hasta que se obtiene un buen mojado de los polvos. Los agentes agregantes en forma líquida en condiciones ambientales se pueden añadir a los polvos a base de metales como tales, pero es preferible que el agregante, ya sea líquido o sólido, se disuelva o disperse en un disolvente orgánico y se añada como tal disolución líquida, proporcionando de este modo una distribución esencialmente homogénea del agregante en la mezcla.

30 La cantidad de agente agregante que se debe añadir a los polvos a base de metales depende de factores tales como la densidad y distribución de tamaños de las partículas del polvo de aleación, y del peso relativo del polvo de aleación en la composición, tal como se discute en las patentes US n° 4.834.800 y 5.298.055, las dos incorporadas en su totalidad en la presente memoria por referencia. Generalmente, el agregante se añadirá al polvo a base de metal en una cantidad comprendida entre aproximadamente el 0,001 y aproximadamente el 1,0% en peso, basado en el peso total de la composición de polvo metalúrgico. Preferentemente, se añade entre aproximadamente el 0,01% y el 0,5% en peso, más preferentemente entre aproximadamente el 0,05% en peso y aproximadamente el 0,5% de agente agregante al
35 polvo a base de metal.

40 La presente invención se refiere también a procedimientos para la producción de lubricantes sólidos. En una forma de realización preferida, el lubricante sólido comprende una combinación de partículas secas discretas del lubricante de polialquileno funcionalizado y partículas discretas secas de por lo menos un lubricante adicional. El lubricante sólido se produce utilizando procedimientos convencionales de mezclado en seco o húmedo.

45 En otra forma de realización preferida, los lubricantes de polialquileno funcionalizado se producen en forma final de partículas que son una combinación homogénea de lubricante polialquilénico funcionalizado y por lo menos un lubricante adicional. El lubricante sólido se prepara mediante procedimientos tradicionales de mezclado en fundido.

50 La presente invención se refiere asimismo a procedimientos de preparación de composiciones de polvos metalúrgicos. En una forma de realización, las composiciones de polvos metalúrgicos se preparan primero mezclando un polvo a base de metal, un lubricante sólido, un polvo de aleación adicional un agregante opcional mediante procedimientos convencionales de mezclado. Esta mezcla se forma mediante procedimientos convencionales de mezclado de partículas sólidas con el fin de formar una mezcla de partículas sustancialmente homogénea. En otras formas de realización, las composiciones de polvos metalúrgicos se preparan proporcionando primero un polvo a base de metal y a continuación recubriendo el polvo con un lubricante sólido.

55 La presente invención se refiere asimismo a procedimientos de fabricación de piezas metálicas que se compactan en un troquel según procedimientos metalúrgicos convencionales. Las piezas metálicas se preparan proporcionando una composición de polvo metalúrgico y comprimiéndola la composición de polvo metalúrgico a una presión de por lo menos aproximadamente 5 tsi con el fin de formar una pieza metálica. La presión de compactación es de aproximadamente entre 5 y 100 toneladas por pulgada cuadrada (69 a 1.379 MPa), preferentemente de entre aproximadamente
60 20 y 100 tsi (276 a 1.379 MPa), y más preferentemente entre 25 y 70 tsi (345 a 966 MPa).

65 En otra forma de realización, se ha descubierto que la utilización de lubricantes de polialquileno funcionalizado proporciona densidades de compactación incrementadas a presiones de compactación superiores a aproximadamente 50 tsi. Preferentemente, se ha descubierto que las presiones de compactación superiores a 60 tsi, más preferentemente entre aproximadamente 60 tsi y aproximadamente 120 tsi, y todavía más preferibles de hasta 200 tsi, proporcionan densidades de compactación incrementadas. Los procedimientos de compactación utilizados para alcanzar presiones de compactación superiores a 50 tsi comprenden los procedimientos de compresión hidráulica y mecánica convencionales, pero comprenden también la compresión directa del polvo mediante explosión y los procedimientos de compresión

ES 2 327 405 T3

a velocidades elevadas. Después de la compactación, las piezas se pueden sinterizar según los procedimientos metalúrgicos convencionales. En otra forma de realización, después de la compactación, la pieza no se sinteriza, sino que se termina según los procedimientos metalúrgicos convencionales.

5

Ejemplos

Los ejemplos siguientes, que no se proporcionan a título limitativo, presentan ciertas formas de realización y ventajas de la presente invención. A menos que se indique lo contrario, todo porcentaje lo es en base al peso.

10

Los ensayos se realizan con el fin de comparar los lubricantes sólidos con las ceras lubricantes convencionales. Se preformaron múltiples composiciones de polvos metalúrgicos y se compararon a composiciones de polvos metalúrgicos de referencia que comprenden un lubricante convencional. Las composiciones de polvos metalúrgicos comprenden un lubricante sólido que sustancialmente comprende un lubricante de polialquileno funcionalizado.

15

El lubricante de polialquileno funcionalizado se sintetizó haciendo reaccionar aproximadamente 320 libras de alcohol estearílico con aproximadamente 80 lb. de pentóxido de fósforo en un reactor industrial convencional. Después de calentar el reactor a entre aproximadamente 75 y aproximadamente 90°C, se añadió el alcohol estearílico al reactor. A continuación, se añadió en incrementos a lo largo de un periodo comprendido entre 2 y 4 horas el pentóxido de fósforo. La temperatura de la reacción fluctuó durante el período de la reacción entre 75 y 90°C debido a que el recipiente de la reacción estaba abierto para añadir el pentóxido de fósforo.

20

La cantidad de pentóxido de fósforo añadida y el tiempo de reacción se determinaron midiendo periódicamente el número de ácido de los reactivos. El número de ácido se midió mediante un análisis de titulación convencional. Se tomó del reactor una muestra de los reactivos y se disolvió en alcohol isopropílico y se tituló con hidróxido potasio. Cuan se logró un número de ácido comprendido entre 180 y 200 mg de KOH por mg de reactivos, se extrajo el lubricante de polialquileno funcionalizado del reactor y se enfrió. El lubricante de polialquileno funcionalizado comprendió una mezcla de estearil fosfato, diestearil difosfato y alcohol estearílico.

25

Las composiciones de polvos metalúrgicos se mezclaron en el equipo estándar de laboratorio para el mezclado en frascos durante un periodo comprendido entre 20 y 30 minutos. Las composiciones de polvos metalúrgicos a continuación se compactaron en barras verdes en un troquel a una presión comprendida entre 50 y 60 TSI. En algunos experimentos las barras verdes se sinterizaron en una atmósfera de amoníaco durante aproximadamente 30 minutos a una temperatura aproximada de 1.120°C (2.050°F).

30

Las propiedades físicas de las composiciones de polvos metalúrgicos y de las barras verdes sinterizadas se determinaron de acuerdo con los siguientes procedimientos de ensayo y fórmulas:

35

40

| <u>Propiedad</u> | <u>Procedimiento de ensayo</u> |
|-----------------------------|--------------------------------|
| Densidad aparente (g/cc) | ASTM B212-76 |
| Cambio dimensional (%) | ASTM B610-76 |
| Flujo (sec./50 g) | ASTM B213-77 |
| 45 Densidad verde (g/cc) | ASTM B331-76 |
| Resistencia verde (psi) | ASTM B312-76 |
| Dureza (R _B) | ASTM E18-84 |
| Densidad sinterizado (g/cc) | ASTM B331-76 |

50

$$\text{Expansión verde : G.E. (\%)} = 100 \left[\frac{(\text{longitud de la barra verde}) - (\text{longitud del troquel})}{\text{longitud del troquel}} \right]$$

55

Además se midieron las presiones de arrancado y deslizamiento para cada una de las barras verdes. La presión de arrancado mide la fricción estática se debe superar para iniciar la eyección de la pieza compactada del troquel. Se calculó como el cociente entre la carga necesaria para iniciar la eyección y la superficie de la sección de la pieza que está en contacto con la superficie del troquel, y se reporta en unidades de psi.

60

La presión de deslizamiento es una medida de la fricción cinética que se debe superar para continuar la eyección de la pieza, de la cavidad del troquel; se calcula como el cociente entre la carga media observada a medida que la pieza atraviesa la distancia entre el punto de compactación hasta la boca del troquel, y el área superficial de la pieza en contacto con la superficie del troquel y se reporta en unidades psi.

65

Las presiones de arrancado y deslizamiento se registraron durante la eyección de la barra verde como sigue. Después de la etapa de compactación, se extrajo del troquel uno de los punzones y se aplicó presión en el segundo punzón con el fin de empujar del troquel la barra verde. Se registró la carga necesaria para iniciar el movimiento de la pieza.

ES 2 327 405 T3

Una vez que la barra verde se empezó a mover, se empujó la barra del troquel a una velocidad de 0,10 cm (0,04 in.) por segundo. La presión de deslizamiento fue la presión observada a medida que la pieza atraviesa la distancia entre el punto de compactación y la boca del troquel.

5 Ejemplo 1

10 La primera composición de referencia Composición de Referencia A comprendió 96,6% en peso, polvo de hierro Hoeganaes ANCORSTEEL 1000B, 2,9% en peso Fe_3P ferrophos y 0,5% en peso lubricante convencional (Kenolube de Höganäs AG de Suecia). La primera composición de ensayo, Composición A, fue la misma que la Composición de Referencia A, excepto que el lubricante convencional se reemplazó por 0,5% en peso de lubricante sólido compuesto de un lubricante de polialquileno funcionalizado con grupos funcionales fosfato sintetizado mediante el procedimiento descrito anteriormente.

15 Las propiedades del polvo de la composición se muestran en la Tabla 1

| TABLA 1 | | |
|--------------------------|-----------------------------|---------------|
| PROPIEDADES DEL POLVO | Composición de referencia A | Composición A |
| Densidad aparente (g/cc) | 3,31 | 3,27 |
| Flujo (sec./50 g) | 24,9 | 25,9 |

25 Los resultados de los ensayos demuestran que fluidez y densidad aparente de la Composición A fue similar a la fluidez y densidad aparente de la Composición de Referencia A.

30 Las composiciones se comprimieron en barras a 50 tsi y 145°F. Las propiedades de compactación de las barras verdes se muestran en la Tabla 2.

| TABLA 2 | | |
|--------------------------|-----------------------------|---------------|
| PROPIEDADES VERDES | Composición de referencia A | Composición A |
| DENSIDAD VERDE | 7,25 | 7,35 |
| RESISTENCIA VERDE | 5256 | 5384 |
| EXPANSIÓN VERDE | 0,11 | 0,13 |
| PRESIÓN DE ARRANQUE | 4850 | 3569 |
| PRESIÓN DE DESLIZAMIENTO | 1618 | 1697 |

45 Las presiones de arranque de las barras fabricadas con la Composición A fueron inferiores a las presiones de arranque para las barras fabricadas con la Composición de referencia A. Las presiones de deslizamiento para la Composición A fueron similares a las presiones de deslizamiento para la Composición de Referencia A. La resistencia verde y la densidad verde de las barras fabricadas con la composición A fueron superiores a la resistencia verde y densidad verde de las barras fabricadas con la Composición de Referencia A.

50 A continuación, se sinterizaron las barras. Las propiedades del sinterizado para las composiciones se muestran en la Tabla 3.

| TABLA 3 | | |
|--------------------------------|-----------------------------|---------------|
| PROPIEDADES DEL SINTERIZADO | Composición de Referencia A | Composición A |
| Densidad de sinterizado (g/cc) | 7,29 | 7,40 |
| Resistencia TRS | 153.157 | 158.071 |
| Dureza (Rockwell B) | 66,2 | 67,4 |

65 La densidad de sinterizado de las barras fabricadas con la Composición A fue superior a la densidad de sinterizado de las barras fabricadas con la Composición de Referencia A. Las barras fabricadas con la Composición A además demostraron también una superior resistencia a la ruptura transversal y dureza en comparación con las barras fabricadas con la Composición de Referencia A.

ES 2 327 405 T3

En consecuencia, la incorporación del lubricante de polialquileno funcionalizado en las composiciones de polvos metálicos resulta en composiciones de polvo metálico que se pueden compactar en partes de superior resistencia verde, superior densidad verde, dureza verde, resistencia a la fractura transversal que las composiciones de polvos metálicos que comprenden un lubricante convencional. Las piezas fabricadas a partir de estas composiciones de polvo metálico son también más fáciles de extraer del troquel tal como se demuestra por la inferior fuerza de eyección requerida para extraer la barra verde del troquel.

Ejemplo 2

Se realizaron ensayos con composiciones de polvos metalúrgicos con un superior porcentaje en peso de lubricante sólido que el utilizado en el Ejemplo 1. La segunda composición de ensayo, Composición B, fue la misma que la Composición A, excepto por el 0,75% en peso de lubricante sólido compuesto de lubricante de polialquileno funcionalizado con grupos funcionales fosfato. El lubricante de polialquileno funcionalizado se sintetizó tal como se describe en el Ejemplo 1. La Composición de Referencia B fue la misma que la Composición de Referencia A, excepto que el lubricante convencional se reemplazó por 0,75 en peso de Kenolube.

Las propiedades del polvo de las composiciones se muestran en la Tabla 4.

| TABLA 4 | | |
|--------------------------|-----------------------------|---------------|
| PROPIEDADES DE POLVO | Composición de Referencia B | Composición B |
| Densidad aparente (g/cc) | 3,29 | 3,24 |
| Flujo (sec./50 g) | 26,1 | 26,9 |

Los resultados de los ensayos demuestran que la fluidización y densidad aparente de la Composición B fueron semejantes a la fluidización y densidad aparente de la Composición de Referencia B.

Las composiciones de polvo se comprimieron en barras a 60 toneladas por pulgada cuadrada (tsi) y 145°F. las propiedades de compactación de las barras verdes se muestran en la Tabla 5.

| TABLA 5 | | |
|--------------------------|-----------------------------|---------------|
| PROPIEDADES VERDES | Composición de Referencia B | Composición B |
| DENSIDAD VERDE | 7,23 | 7,35 |
| RESISTENCIA VERDE | 4315 | 4469 |
| EXPANSIÓN VERDE | 0,12 | 0,16 |
| PRESIÓN DE ARRANCADO | 3688 | 2925 |
| PRESIÓN DE DESLIZAMIENTO | 1201 | 1136 |

Las presiones de arrancado y deslizamiento de las barras fabricadas con la Composición B fueron inferiores a las de las barras fabricadas con la Composición de Referencia B. La resistencia verde de las barras fabricadas con la Composición B fue superior a la resistencia verde de las barras fabricadas con la Composición de Referencia. La Densidad verde de las barras fabricadas con la Composición B fue también superior a la densidad verde de las barras fabricadas con la Composición de Referencia B.

Las barras se sinterizaron. Las propiedades de sinterizado para la Composición B se muestran en la Tabla 6.

| TABLA 6 | | |
|---------------------------------|-----------------------------|---------------|
| PROPIEDADES DEL SINTERIZADO | Composición de Referencia B | Composición B |
| Densidad del sinterizado (g/cc) | 7,25 | 7,38 |
| Resistencia TRS | 147.683 | 159.504 |
| Dureza (Rockwell B) | 63,7 | 70,6 |

ES 2 327 405 T3

La densidad de sinterizado de las barras fabricadas con la Composición B fue superior a la densidad de sinterizado de las barras fabricadas con la Composición de Referencia B. Las barras fabricadas con la Composición B tuvieron además una resistencia a la fractura transversal y dureza comparable a la de las barras fabricadas con la Composición de Referencia.

Por consiguiente, la incorporación del lubricante de polialquileno funcionalizado resulta en composiciones de polvo metálico que se pueden compactar en partes con superiores resistencias verdes, superiores densidades verdes, superiores densidades de sinterizado y superior dureza, resistencia a la fractura transversal que las composiciones de polvo metálico que comprenden lubricantes convencionales. Las piezas fabricadas con estas composiciones de polvos metálicos son además más fáciles de extraer del troquel tal como se demuestra por las inferiores fuerzas de eyección necesarias para extraer las barras verdes del troquel.

Ejemplo 3

Los ensayos se realizaron en composiciones compuestas de polvos a base de hierro diferentes de los polvos a base de hierro ensayados en los Experimentos 1 & 2. La Composición de Referencia C se preparó con 96,65% en peso de polvo de acero ANCORSTEEL 85HP de Hoeganaes, 2,0% en peso de polvo de níquel (INCO123, Inco), 0,6% en peso de polvo de grafito (grado 3203HS, Ashbury Graphite Mill) y 0,75% en peso de lubricante convencional (Acrawax C de Lonza). La tercera composición de ensayo, Composición C, fue la misma Composición de Referencia C, excepto que estuvo compuesta de 96,8% en peso de polvo de acero ANCORSTEEL 85HP de Hoeganaes y 0,6% en peso de lubricante sólido compuesto de un lubricante de polialquileno funcionalizado con grupos funcionales de fosfato. El lubricante de polialquileno funcionalizado se sintetizó tal como se describe en el Ejemplo 1.

Las propiedades de polvo de esta composición de polvo se muestran en la Tabla 7.

| TABLA 7 | | |
|--------------------------|-----------------------------|---------------|
| PROPIEDADES DE POLVO | Composición de Referencia C | Composición C |
| Densidad aparente (g/cc) | 3,12 | 3,33 |
| Flujo (sec./50 g) | No flujo | 29,4 |

La fluidización de la Composición C fue mucho mejor que la fluidización de la Composición de Referencia C. La densidad aparente de la Composición C fue muy superior a la densidad aparente de la Composición de Referencia.

Las composiciones de polvo se comprimieron en barras a 60 tsi y 145°F. Las propiedades de compactación de las barras verdes se muestran en la Tabla 8.

| TABLA 8 | | |
|--------------------------|-----------------------------|---------------|
| Propiedades verdes | Composición de Referencia C | Composición C |
| DENSIDAD VERDE | 7,26 | 7,37 |
| RESISTENCIA VERDE | 3079 | 2600 |
| EXPANSIÓN VERDE | 0,12 | 0,12 |
| PRESIÓN DE ARRANCADO | 3841 | 3441 |
| PRESIÓN DE DESLIZAMIENTO | 1976 | 1291 |

Las presiones de arrancado y deslizamiento fueron inferiores para las barras fabricadas con la Composición C en comparación con las barras fabricadas con la Composición de Referencia C. La densidad verde de las barras fabricadas con la Composición C fue muy superior a la densidad de las barras fabricadas con la Composición de Referencia C. Sin embargo, la resistencia verde de las barras fabricadas a partir de la Composición C, fue inferior a la resistencia verde de las barras fabricadas con la Composición de Referencia C.

En consecuencia, la incorporación de lubricante de polialquileno funcionalizado resulta en composiciones de polvo metálico con superior densidad aparente y mejor flujo que las composiciones que comprenden lubricantes convencionales. Las composiciones de polvo metálico se pueden compactar en partes con densidad verde superior que también son más fáciles de extraer de los troqueles tal como se demuestra en las inferiores fuerzas de eyección necesarias para extraer las barras verdes del troquel.

ES 2 327 405 T3

Ejemplo 4

Se realizaron ensayos con el fin de comparar composiciones compuestas de un agregante y un lubricante sólido con composiciones que comprenden o un lubricante convencional o un agregante. Se preparó la Composición D con 96,9% en peso de polvo de acero ANCORSTEEL 85HP de Hoeganaes, 2,0% en peso de polvo de níquel (INCO123, Inco), 0,6% en peso de polvo de grafito (grado 3203HS, Ashbury Graphite Mill), 0,3% en peso de agregante de polietilenglicol (PEG6000PF, Clariant) y 0,2% en peso de lubricante compuesto de un lubricante de polialquileo funcionalizado con grupos funcionales de fosfato. El lubricante de polialquileo funcionalizado se sintetizó tal como se describe en el Ejemplo 1. La Composición de Referencia D₁ fue la misma que la Composición D excepto que el polietilenglicol y el lubricante sólido se reemplazaron por 0,5% en peso de un lubricante convencional (Kenolube de Höganäs AG de Suecia). La Composición de Referencia D₂ fue la misma que la Composición D excepto que el polietilenglicol y el fosfato de estearilo fueron reemplazados por 0,5% en peso de agregante de polietilenglicol (PEG6000PF, Clariant).

Las propiedades de polvo de las composiciones de polvo se muestran en la Tabla 9;

| TABLA 9 | | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| PROPIEDADES DE POLVO | Composición de Referencia D1 | Composición de Referencia D2 | Composición D |
| Densidad aparente (g/cc) | 3,37 | 3,04 | 3,05 |
| Flujo (sec./50 g) | 25,0 | No flujo | 24,7 |

La fluidización de la Composición D fue superior a la de las Composiciones de Referencia D1 & D2. La densidad aparente de la Composición D fue inferior a la de la Composición de Referencia D1 y semejante a la de la Composición de Referencia D2.

Las composiciones de polvos se comprimieron en barras a 60 tsi y 145°F. Las propiedades de compactación de las barras verdes se muestran en la Tabla 10:

| TABLA 10 | | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| PROPIEDADES VERDES | Composición de Referencia D1 | Composición de Referencia D2 | Composición D |
| DENSIDAD VERDE | 7,33 | 7,43 | 7,42 |
| RESISTENCIA VERDE | 2667 | 6601 | 3581 |
| EXPANSIÓN VERDE | 0,14 | 0,19 | 0,19 |
| PRESIÓN DE ARRANCADO | 3860 | 4235 | 3686 |
| PRESIÓN DE DESLIZAMIENTO | 1200 | 1634 | 1433 |

La presión de arrancado de las barras fabricadas con la Composición D fue inferior a la presión de arrancado de las barras fabricadas con las Composiciones de Referencia D1 & D2. La presión de deslizamiento de las barras fabricadas con la Composición D fue inferior a la presión de deslizamiento para las barras fabricadas con la Composición de Referencia D2 y fue semejante a la presión de deslizamiento para las barras fabricadas con la Composición de Referencia D1. La resistencia verde de las barras fabricadas con la Composición D fue superior a la resistencia verde de las barras fabricadas con la Composición de Referencia D1 y fue inferior a la resistencia verde de las barras fabricadas con la Composición de Referencia D2. La densidad verde de las barras fabricadas con la Composición D fue superior a la densidad verde de las barras fabricadas con la Composición de Referencia D1 y semejante a la densidad verde de la Composición de Referencia D2.

En consecuencia, la incorporación del lubricante de polialquileo funcionalizado resulta en composiciones de polvo metálico con mejores propiedades de flujo que las composiciones de polvo metálico que comprenden lubricantes convencionales. Las composiciones de polvos metálicos se pueden compactar en partes con mayor resistencia verde y mayor densidad verde que también son más fáciles de extraer del troquel tal como lo demuestran las inferiores fuerzas de eyección necesarias para extraer las partes verdes del troquel.

ES 2 327 405 T3

Ejemplo 5

Se realizaron ensayos con el fin de comparar las composiciones compuestas de un agregante y un lubricante de polialquileno funcionalizado a composiciones con o un lubricante o un agregante convencionales. La Composición E se preparó con 97,0% en peso de polvo de acero ANCORSTEEL 85HP de Hoeganaes, 2,0% en peso de polvo de níquel (INCO123, Inco), 0,6% en peso de polvo de grafito (grado 3203HS, Ashbury Graphite Mill), 0,35% en peso de agregante convencional de polietilenglicol (PEG 6000PF de Clariant) y 0,05% en peso de lubricante sólido atomizado compuesto de un lubricante de polialquileno funcionalizado con grupos funcionales de fosfato. El lubricante de polialquileno funcionalizado se sintetizó tal como se describe en el Ejemplo 1. La Composición de Referencia E fue la misma que la Composición E, excepto que el agregante de polietilenglicol convencional y el lubricante sólido se reemplazaron por 0,4% en peso de un lubricante convencional (Acrax C).

Las propiedades de polvo de la composición se muestran en la Tabla 11:

| TABLA 11 | | |
|--------------------------|-----------------------------|---------------|
| PROPIEDADES DE POLVO | Composición de Referencia E | Composición E |
| Densidad aparente (g/cc) | 3,18 | 3,18 |
| Flujo (sec./50 g) | 27,8 | 24,6 |

La fluidificación de la Composición E fue superior a la fluidificación de la Composición de Referencia E. La densidad aparente de la Composición E fue semejante a la densidad aparente de la Composición de Referencia E.

Las composiciones de polvo se comprimieron en barras a 60 tsi y 145°F. Las propiedades de compactación de las barras verdes se muestran en la Tabla 12:

| TABLA 12 | | |
|--------------------------|-----------------------------|---------------|
| PROPIEDADES VERDES | Composición de Referencia E | Composición E |
| DENSIDAD VERDE | 7,36 | 7,45 |
| RESISTENCIA VERDE | 2820 | 4933 |
| EXPANSIÓN VERDE | 0,16 | 0,18 |
| PRESIÓN DE ARRANCADO | 4699 | 4520 |
| PRESIÓN DE DESLIZAMIENTO | 2948 | 1781 |

Las presiones de arrancado y deslizamiento fueron inferiores para las barras fabricadas con la Composición E en comparación con las barras fabricadas con la Composición de Referencia E. La resistencia verde y la densidad verde de las barras fabricadas con la Composición E fueron superiores a la resistencia verde y densidad verde de las barras fabricadas con la Composición de Referencia E.

En consecuencia, la incorporación del lubricante de polialquileno funcionalizado resulta en composiciones de polvos metálicos que tienen densidades aparentes superiores y densidades verdes superiores y mejores flujos que las composiciones de polvo metálico que comprenden lubricantes convencionales. Cuando se compactan, las composiciones de polvo que comprenden el lubricante de polialquileno funcionalizado también son más fáciles de extraer del troquel tal como lo demuestran las inferiores fuerzas de eyección requeridas para extraer las barras verdes del troquel.

ES 2 327 405 T3

REIVINDICACIONES

1. Composición de polvo metalúrgico que comprende:

- 5 a) por lo menos un 80% en peso de un polvo a base de metal; y
b) entre el 0,01 y el 20% en peso, basado en el peso total de la composición de polvo metalúrgico, de un lubricante sólido, en el que el lubricante sólido comprende un lubricante de polialquileno funcionalizado de
10 fórmula:

$$Q_1 - (R_1)_x, \quad (a),$$

$$Q_1 - (R_1 - Q_2)_n - R_2 \quad (b),$$

$$15 \quad Q_1 - (R_1 - Q_2)_n - R_2 - Q_3 \quad (c),$$

$$R_1 - Q_1 - (R_2 - Q_2)_n - R_3 \quad (d),$$

20 o combinaciones de las mismas en las que Q_1 , Q_2 y Q_3 son cada uno de ellos independientemente un polialquileno lineal o ramificado que contiene entre 8 y 1.000 átomos de carbono y R_1 , R_2 y R_3 son cada uno de ellos independientemente un grupo fosfato, grupo fosfito, hipofosfato, hipofosfito, polifosfato, tiosfosfato, ditiosfosfato, tiocarbamato, ditiocarbamato, borato, tiosulfato, grupo sulfato o grupo sulfonato, n está comprendido entre 0 y 10 y x está comprendido entre 1 y 30.

25 2. Composición de polvo metalúrgico de la reivindicación 1, en la que el polvo a base de metal tiene un recubrimiento externo de lubricante de polialquileno funcionalizado.

3. Composición de polvo metalúrgico según la reivindicación 1 ó 2, en la que el lubricante de polialquileno funcionalizado comprende por lo menos el 10% en peso de lubricante sólido.

4. Composición de polvo metalúrgico según la reivindicación 1 ó 2, en la que el lubricante de polialquileno funcionalizado está en forma de polvo con un tamaño de partícula comprendido entre 2 y 200 micras.

35 5. Composición de polvo metalúrgico según la reivindicación 1 ó 2, en la que el lubricante sólido comprende asimismo por lo menos el 10% en peso, basado en el peso total de lubricante sólido, de por lo menos un lubricante adicional seleccionado de entre el grupo constituido por aminas, amidas, o poliamidas, sales metálicas de poliamidas, ácidos grasos o alcoholes grasos C_{10} a C_{25} , sales metálicas de ácidos grasos C_{10} a C_{25} o combinaciones de los mismos.

40 6. Composición de polvo metalúrgico según la reivindicación 1 ó 2, en la que el lubricante de polialquileno funcionalizado comprende un polialquileno con entre 8 y 50 átomos de carbono.

45 7. Composición de polvo metalúrgico según la reivindicación 1 ó 2 en la que el polialquileno comprende polietileno, polipropileno, polibutileno, polipentileno o combinaciones de los mismos.

8. Composición de polvo metalúrgico según la reivindicación 7, en la que el polialquileno comprende polietileno.

50 9. Composición de polvo metalúrgico según la reivindicación 1, en la que la composición de polvo metalúrgico comprende entre 0,1 y 0,3% en peso de un lubricante de polialquileno funcionalizado, basado en el peso total de la composición de polvo metalúrgico.

10. Procedimiento destinado a la fabricación de una composición de polvo metalúrgico que comprende:

- 55 a) proporcionar un lubricante sólido, en el que el lubricante sólido comprende por lo menos un 10% en peso de un lubricante de polialquileno funcionalizado de fórmula:

$$Q_1 - (R_1)_x, \quad (a),$$

$$60 \quad Q_1 - (R_1 - Q_2)_n - R_2 \quad (b),$$

$$Q_1 - (R_1 - Q_2)_n - R_2 - Q_3 \quad (c),$$

$$65 \quad R_1 - Q_1 - (R_2 - Q_2)_n - R_3 \quad (d),$$

o combinaciones de los mismos en las que Q_1 , Q_2 y Q_3 son cada uno de ellos independientemente un polialquileno lineal o ramificado que contiene entre 8 y 1.000 átomos de carbono y R_1 , R_2 y R_3 son cada uno de ellos independientemente un grupo fosfato, grupo fosfito, hipofosfato, hipofosfito, polifosfato, tiosfosfato, ditiosfosfato, tiocarbamato,

ES 2 327 405 T3

ditiocarbamato, borato, tiosulfato, grupo sulfato o grupo sulfonato, n esta comprendido entre 0 y 10, y x esta comprendido entre 1 y 30; y

- 5 (b) mezclar el lubricante sólido con el polvo a base de metal con el fin de formar una composición de polvo metalúrgico, en la que el polvo a base de metal está presente en una cantidad de por lo menos el 80% en peso y el lubricante sólido está presente en una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 20% en peso, basado en el peso total de la composición de polvo metalúrgico.

10 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que lubricante de polialquileno funcionalizado comprende entre el 20 y el 90% en peso del lubricante sólido.

15 12. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el lubricante sólido comprende asimismo por lo menos un 10% en peso, basado en el peso total de lubricante sólido, de por lo menos un lubricante adicional seleccionado de entre el grupo constituido por aminas, amidas, o poliamidas, sales metálicas de poliamidas, ácidos grasos o alcoholes grasos C₁₀ a C₂₅, sales metálicas de ácidos grasos C₁₀ a C₂₅ o combinaciones de los mismos.

20 13. Procedimiento según la reivindicación 10, que comprende asimismo la etapa de mezclar el polvo a base de metal con entre el 0,001 y el 1,0% en peso de un agregante, basado en el peso total de la composición de polvo metalúrgico.

25 14. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la composición de polvo metalúrgico comprende entre el 0,1 y el 0,3% en peso de un lubricante de polialquileno funcionalizado, basado en el peso total de la composición de polvo metalúrgico.

30 15. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la composición de polvo metalúrgico se forma mediante el recubrimiento del polvo a base de metal con un lubricante de polialquileno funcionalizado.

16. Procedimiento para la fabricación de una pieza metálica que comprende:

35 a) proporcionar una composición de polvo metalúrgico que comprende:

- i) por lo menos un 80% en peso de un polvo a base de metal, y
ii) entre el 0,01 y el 20% en peso, basado en el peso total de composición de polvo metalúrgico, de un lubricante sólido, en el que el lubricante sólido comprende por lo menos un 10% en peso de un lubricante de polialquileno funcionalizado de fórmula:

$$Q_1 - (R_1)_x, \quad (a),$$

40 $Q_1 - (R_1 - Q_2)_n - R_2 \quad (b),$

$$Q_1 - (R_1 - Q_2)_n - R_2 - Q_3 \quad (c),$$

45 $R_1 - Q_1 - (R_2 - Q_2)_n - R_3 \quad (d),$

50 o combinaciones de las mismas en las que Q₁, Q₂ y Q₃ son cada uno de ellos independientemente un polialquileno lineal o ramificado que contiene entre 8 y 1.000 átomos de carbono y R₁, R₂ y R₃ son cada uno de ellos independientemente un grupo fosfato, grupo fosfito, hipofosfato, hipofosfito, polifosfato, tiofosfato, ditioposfato, tiocarbamato, ditiocarbamato, borato, tiosulfato, grupo sulfato o grupo sulfonato, n esta comprendido entre 0 y 10, y x esta comprendido entre 1 y 30;

b) compactar la composición de polvo metalúrgico a una presión de por lo menos 5 tsi para formar una pieza metálica.

55 17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que el lubricante sólido comprende asimismo por lo menos el 10% en peso, basado en el peso total del lubricante sólido, de por lo menos un lubricante adicional que comprende aminas, amidas o poliamidas, sales metálicas de poliamidas, ácidos grasos o alcoholes grasos C₁₀ a C₂₅, sales metálicas de ácidos grasos C₁₀ a C₂₅ o combinaciones de los mismos.

60 18. Procedimiento según la reivindicación 16, que comprende asimismo la etapa de mezclar el polvo a base de metal con entre aproximadamente el 0,001% en peso y el 1,0% en peso de un agregante, basado en el peso total de composición de polvo metalúrgico.

65 19. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que el polvo a base de metal se recubre con un lubricante sólido.

ES 2 327 405 T3

20. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que la composición de polvo metalúrgico se comprime a una presión de compactación superior a 50 tsi.

5 21. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que la composición de polvo metalúrgico se comprime a una presión de compactación superior a 120 tsi.

22. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que la composición de polvo metalúrgico se comprime a una presión de compactación comprendida entre 60 tsi y 120 tsi.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65