

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2007.07.05	(73) Titular(es): BASF SE 67056 LUDWIGSHAFEN DE
(30) Prioridade(s): 2006.07.13 EP 06117157	
(43) Data de publicação do pedido: 2009.04.08	(72) Inventor(es): HANS WOHLFROMM DE JENS ASSMANN DE MARTIN BLÖMACHER DE JOHAN HERMAN HENDRIK TER MAAT DE
(45) Data e BPI da concessão: 2012.06.27 140/2012	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **MASSAS TERMOPLÁSTICAS CONTENDO LIGANTES, PARA A PRODUÇÃO DE CORPOS DE MOLDES METÁLICOS**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A LIGANTES PARA METAIS NA FORMA DE PÓ OU PARA LIGAS METÁLICAS NA FORMA DE PÓ, A MASSAS TERMOPLÁSTICAS QUE CONTÊM ESTES LIGANTES, PARA A PRODUÇÃO DE CORPOS DE MOLDES METÁLICOS, AO PROCESSO PARA A SUA PRODUÇÃO, À SUA UTILIZAÇÃO, E AO PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE CORPOS DE MOLDES A PARTIR DAS MESMAS.

RESUMO

"MASSAS TERMOPLÁSTICAS CONTENDO LIGANTES, PARA A PRODUÇÃO DE CORPOS DE MOLDES METÁLICOS"

A presente invenção refere-se a ligantes para metais na forma de pó ou para ligas metálicas na forma de pó, a massas termoplásticas que contêm estes ligantes, para a produção de corpos de moldes metálicos, ao processo para a sua produção, à sua utilização, e ao processo para a fabricação de corpos de moldes a partir das mesmas.

DESCRIÇÃO

"MASSAS TERMOPLÁSTICAS CONTENDO LIGANTES, PARA A PRODUÇÃO DE CORPOS DE MOLDES METÁLICOS"

A presente invenção refere-se a ligantes para metais na forma de pó ou para ligas metálicas na forma de pó, a massas termoplásticas que contêm estes ligantes, para a produção de corpos de moldes metálicos, ao processo para a sua produção, à sua utilização, e ao processo para a fabricação de corpos de moldes a partir das mesmas.

Os corpos de moldes metálicos podem ser fabricados por moldagem por injeção de massas termoplásticas que, além dos pós de metais, possuem um ligante orgânico. Trata-se de massas de moldar poliméricas orgânicas, fortemente carregadas. Depois da moldagem por injeção, extrusão ou compressão das massas termoplásticas, com a obtenção de um corpo verde, o ligante orgânico é eliminado e o corpo verde obtido, desprovido do ligante, é sinterizado.

A patente EP-A 0 465 940 refere-se a massas termoplásticas desta natureza para a produção de corpos de moldes metálicos que, além de um metal sinterizável, na forma de pó, ou de uma liga metálica sinterizável, na forma de pó, ou das suas misturas, contêm uma mistura de homopolímeros ou de copolímeros de polioxietileno, e um polímero não miscível com estes como ligante. Como polímero adicional interessam poliolefinas, em especial polietileno e polipropileno, como também polímeros de metacrilatos, como PMMA. A eliminação do ligante pode ser realizada por tratamento numa atmosfera gasosa contendo ácidos, a temperatura elevada, sendo desfeitos os polímeros ou

copolímeros de polioximetileno, seguida de uma eliminação térmica do ligante residual do polímero não miscível.

A patente DE 100 19 447 A1 descreve ligantes para materiais inorgânicos em pó, para a fabricação de corpos de moldes metálicos e cerâmicos, em que estes ligantes contêm uma mistura de homopolímeros ou copolímeros de polioximetileno e um sistema polimérico de politetrahidrofurano e pelo menos um polímero de C₂₋₈-olefinas, de monómeros vinil-aromáticos, ésteres vinílicos de ácidos C₁₋₈-carboxílicos, éteres vinil-C₁₋₈-alquílicos ou (meta)acrilatos de C₁₋₁₂-alquilo.

A patente DE-A 40 00 278 refere-se a um processo para a fabricação de uma peça de molde sinterizada inorgânica. Para o efeito é moldada previamente, na forma de um corpo verde, uma mistura de um pó inorgânico sinterizável e de polioximetileno como ligante. O ligante é eliminado por tratamento do corpo verde com uma atmosfera gasosa que contém trifluoreto de boro. Em seguida, o corpo verde assim tratado é sinterizado. Os exemplos de pós sinterizáveis são pós cerâmicos oxídicos, como Al₂O₃, ZrO₂, Y₂O₃, como também pós cerâmicos não oxídicos, como SiC, Si₃N₄.

Na fabricação de corpos de moldes metálicos, mediante a utilização dos ligantes conhecidos no estado da técnica, surgem com frequência problemas de desagregação de misturas, em especial na vizinhança dos jitos, que têm que ser eliminados em seguida por polimento.

Além disso, podem surgir fendas de tensão, que só se tornam visíveis depois da sinterização, e que representam defeitos dos corpos de moldes.

Um outro inconveniente dos ligantes conhecidos pode residir na sua fluência, nem sempre satisfatória, sempre que tenham sido processados na forma de massas termoplásticas com cargas demasiado altas. Em especial no caso de peças complexas moldadas por injeção, pode surgir, desta forma, em determinadas circunstâncias, um enchimento insuficiente do molde.

Por conseguinte, o objetivo da presente invenção é a revelação de um ligante aperfeiçoado para pós de metais, que evita os inconvenientes dos ligantes conhecidos. A estabilidade de forma das peças deve manter-se aquando da eliminação do ligante. Além disso, deve também ser ainda proporcionada uma alta velocidade de eliminação do ligante.

O objetivo da invenção é solucionado por meio de um ligante B) para metais ou ligas metálicas na forma de pó, ou das suas misturas, contendo uma mistura de

- B₁) 50 a 96% em peso de um ou vários homopolímeros ou copolímeros de polioximetileno;
- B₂) 2 a 35% em peso de uma ou várias poliolefinas;
- B₃) 2 a 40% em peso de poli-1,3-dioxepano ou poli-1,3-dioxolano ou das suas misturas;

em que a soma das partes em peso dos componentes B₁, B₂ e B₃ é de 100%.

Descobriu-se, de acordo com a invenção, que, por utilização dos três componentes B₁), B₂) e B₃) do ligante, este ligante possui uma capacidade melhorada e, na remoção do ligante, pode ser eliminado sem deixar resíduos. Deste modo, podem ser fabricadas e submetidas à eliminação do ligante, sem problemas, em especial, peças complexas moldadas por injeção.

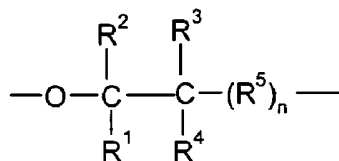
Os componentes individuais do ligante b) serão descritos pormenorizadamente a seguir.

São utilizados como componente B₁) homopolímeros ou copolímeros de polioximetileno, numa quantidade de 50 até 96% em peso, de preferência de 60 até 90% em peso, especialmente de preferência de 70 até 85% em peso, referida à quantidade total do ligante B.

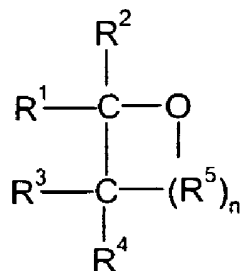
Os copolímeros de polioximetileno (POM) são conhecidos em si mesmos e existem no comércio. Habitualmente são produzidos por polimerização de trioxano como monómero principal; além deste, são utilizados conjuntamente comonómeros. Os monómeros principais são escolhidos de preferência entre trioxano e outros formais cíclicos ou lineares, ou outras fontes de formaldeído.

A designação monómeros principais deve exprimir que a proporção destes monómeros na quantidade total de monómeros, por conseguinte, a soma dos monómeros principais e dos comonómeros, é maior do que a proporção dos comonómeros na quantidade total de monómeros.

Na generalidade, os referidos polímeros POM deste tipo possuem, na cadeia principal do polímero, pelo menos 50% molar de unidades -CH₂O- que se repetem. Os copolímeros de polioximetileno apropriados são aqueles, em especial, que, além das unidades -CH₂O- que se repetem, contêm ainda até 50% molar, de preferência de 0,01 até 20% molar, em especial de 0,1 até 10% molar e muito especialmente de preferência de 0,5 até 6% molar de unidades que se repetem



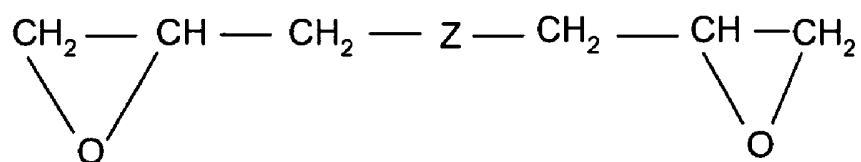
em que R^1 a R^4 , independentemente uns dos outros, representam um átomo de hidrogénio, um grupo C_1 - a -C_4 -alquilo ou um grupo alquilo com 1 a 4 átomos de carbono substituído por halogéneo, e R^5 representa um grupo -CH_2 -, $\text{-CH}_2\text{O-}$, um grupo metileno substituído por C_1 - a -C_4 -alquilo ou por C_1 - a -C_4 -halogenoalquilo, ou um correspondente grupo oximetileno, e n tem um valor no intervalo de 0 a 3. Estes grupos podem ser inseridos vantajosamente no copolímero, por abertura de anel de éteres cíclicos. Os éteres cíclicos preferidos são os de fórmula



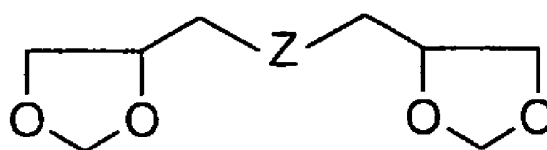
em que R^1 a R^5 e n têm os significados citados acima. Citam-se apenas, por exemplo, óxido de etileno, 1,2-óxido de propileno, 1,2-óxido de butileno, 1,3-óxido de butileno, 1,3-dioxano, 1,3-dioxolano, e 1,3-dioxepano, como éteres cíclicos, assim como oligoformais ou poliformais lineares, como polidioxolano ou polidioxepano, como comónómeros. São comónómeros especialmente preferidos os 1,3-dioxiolano e 1,3-dioxepano. Refere-se como especialmente preferido o 1,3-dioxepano.

São igualmente apropriados terpolímeros de oximetileno, que são preparados, por exemplo, por reação de trioxano, um dos

éteres cíclicos descritos anteriormente, com um terceiro monómero, de preferência compostos bifuncionais, de fórmula



e/ou



em que Z representa uma ligação química, -O-, -ORO- (R representa C₁- a -C₈-alquileno ou C₃- a -C₈-cicloalquileno), como é descrito na patente EP-A 0 465 940.

Os monómeros deste tipo preferidos são o etileno-diglicido, o éter diglicidílico e diéteres de glicidilo e formaldeído, dioxano e trioxano na relação molar 2:1, assim como diéteres de 2 moles de um composto de diglicidilo e 1 mol de um diol alifático com 2 a 8 átomos de carbono, como por exemplo, o éter diglicidílico de etilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, ciclobutano-1,3-diol, 1,2-propanodiol e ciclohexano-1,4-diol, para citar apenas alguns exemplos.

São preferidos, em especial, os polímeros de polioximetileno, estabilizados com grupos terminais, que possuem nas extremidades das cadeias predominantemente ligações C-C ou -O-CH₃-.

Os copolímeros de polioximetileno preferidos têm pontos de fusão de pelo menos 150°C e pesos moleculares (valores médios em peso) M_w no intervalo entre 5 000 e 300 000, de

preferência entre 6 000 e 150 000, especialmente de preferência no intervalo entre 7 000 e 60 000. São especialmente preferidos os copolímeros de POM com uma heterogeneidade (M_w/M_n) de 2 a 15, de preferência de 2,5 a 12, especialmente de preferência de 3 a 9. As medições são realizadas, regra geral, por meio de cromatografia de permeação por gel (GPC) / SEC (*size exclusion chromatography* [cromatografia de exclusão dimensional]), e o valor M_n (média em número do peso molecular) é determinado em geral por meio de GPC/SEC.

Os processos para a preparação dos homopolímeros ou copolímeros de polioximetileno são do conhecimento dos peritos na técnica.

O componente B₂) compreende poliolefinas ou as suas misturas, numa quantidade de 2 a 35% em peso, de preferência de 3 a 20% em peso, especialmente de preferência de 4 a 15 %em peso, referida à quantidade total do ligante B).

Indicam-se como poliolefinas as que têm 2 a 8 átomos de carbono, em especial 2 a 4 átomos de carbono, assim como os seus copolímeros. São referidos como especialmente preferidos o polietileno e o polipropileno, assim como os seus copolímeros, que são conhecidos dos peritos na técnica e podem ser obtidos no comércio, por exemplo, sob as marcas comerciais Lupolen® ou Novolen®, da firma BASF AG.

Os polímeros do componente B₂) podem ser produzidos de acordo com processos de preparação conhecidos em si, de preferência por radical, por exemplo, por polimerização em emulsão, em granulado, em solução ou em substância. Interessam como iniciador, dependendo dos monómeros e do tipo de polimerização, iniciadores por radical, como

compostos de peroxi e compostos azo, estando as quantidades de iniciador compreendidas, em geral, num intervalo entre 0,001 a 0,5% em peso, referido aos monómeros. Os processos de polimerização apropriados estão descritos na patente EP-A 0 564 940.

São apropriados como componente B₃) o poli-1,3-dioxepano -O-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂, poli-1,3-dioxolano -O-CH₂-O-CH₂-CH₂- ou as suas misturas, numa quantidade de 2 a 40% em peso, de preferência de 5 a 30% em peso, especialmente de preferência de 10 a 26% em peso, referidas à quantidade total do ligante B. São especialmente preferidos os poli-1,3-dioxepano, em virtude da sua rápida despolimerização em condições ácidas.

O poli-1,3-dioxepano e o poli-1,3-dioxolano podem ser preparados de acordo com processos análogos aos dos polímeros e copolímeros de polioximetileno, de modo que se prescinde aqui de indicações mais pormenorizadas. O peso molecular (valor médio em peso) situa-se num intervalo entre 10 000 e 150 000, de preferência (no caso do poli-1,3-dioxepano) no intervalo entre 15 000 e 50 000, especialmente de preferência (no caso do poli-1,3-dioxepano) no intervalo entre 18 000 e 35 000) e de preferência (no caso do poli-1,3-dioxolano) entre 30 000 e 120 000), especialmente de preferência (no caso do poli-1,3-dioxolano) entre 40 000 e 110 000).

Nas condições da preparação dos compostos ou do trabalho da moldagem por injeção, praticamente não ocorre qualquer trans-acetalização entre os polímeros de polioximetileno B₁) e B₃), isto é, praticamente não se verifica qualquer permuta de unidades de comonómero.

Os ligantes B) de acordo com a invenção são utilizados em massas termoplásticas para a fabricação de corpos de moldes metálicos.

Por conseguinte, são também objeto da invenção massas termoplásticas para a fabricação de corpos de moldes metálicos, contendo

- A) 40 a 70% em volume, de preferência 45 a 65% em volume, especialmente de preferência 50 a 60% em volume de um metal na forma de pó sinterizável, ou de uma liga metálica na forma de pó sinterizável, ou das suas misturas,
- B) 30 a 60% em volume, de preferência 35 a 55% em volume, especialmente de preferência 40 a 50% em volume de uma mistura de
 - B₁) 50 a 96% em peso, de preferência 60 a 90% em peso, especialmente de preferência 70 a 85% em peso de um ou vários homopolímeros ou copolímeros de polioximetileno, de preferência um copolímero de polioximetileno com 0,01 a 20% molar de 1,3-dioxepano ou 1,3-dioxolano como comonómero;
 - B₂) 2 a 35% em peso, de preferência de 3 a 20% em peso, especialmente de preferência 4 a 15% em peso de uma ou várias poliolefinas, de preferência polietileno;
 - B₃) 2 a 40% em peso, de preferência 5 a 30% em peso, especialmente de preferência 10 a 26% em peso de poli-1,3-dioxepano ou poli-1,3-dioxolano ou das suas misturas, de preferência poli-1,3-dioxepano;

como ligante, em que a soma das frações em peso dos componentes B₁), B₂) e B₃) é de 100%, e

C) 0 a 5% em volume de um meio auxiliar de dispersão, em que a soma dos componentes A), B) e C) é de 100% em volume.

Como metais que podem estar na forma de pó mencionam-se, por exemplo, o alumínio, ferro, em especial pó de ferro-carbonilo, cobalto, cobre, níquel, silício, titânio e volfrâmio. São referidas como ligas metálicas na forma de pó, por exemplo, aços ligados de forma alta ou baixa, assim como ligas metálicas à base de alumínio, ferro, titânio, cobre, níquel, cobalto ou volfrâmio. Podem ser utilizados, nestes casos, tanto o pó de ligas já prontas, como também as misturas em pó dos constituintes individuais das ligas. Os pós de metais, os pós das ligas metálicas e os pós de metal-carbonilos também podem ser utilizados em misturas.

Os tamanhos de grãos dos pós situam-se de preferência entre 0,1 e 80 μm , especialmente de preferência entre 1,0 e 50 μm .

Em virtude da elevada fluência do ligante de acordo com a invenção, é possível obter-se uma alta carga do ligante com o pó A), sem que a fluência seja afetada acentuadamente.

O dispersante eventualmente presente como componente C) pode ser escolhido entre meios auxiliares de dispersão conhecidos. São exemplos oligómeros de óxido de polietileno com um peso molecular médio de 200 a 600, ácido esteárico, amida de ácido esteárico, ácido hidroxisteárico, álcoois gordos, sulfonatos de álcoois gordos, e copolímeros de bloco de óxidos de etileno e de propileno, como também

especialmente de preferência, poliisobutileno. É utilizado com especial preferência o poliisobutileno numa quantidade de 1 a 6% em volume, referido aos componentes A), B) e C).

As massas termoplásticas também podem conter adicionalmente aditivos e meios auxiliares de processamento correntes, que influenciam favoravelmente as propriedades reológicas das misturas durante a moldagem.

A produção das massas termoplásticas de acordo com a invenção é realizada, de acordo com a invenção, por fusão do componente B) e a incorporação no mesmo, por mistura, do componente A) e eventualmente C). Por exemplo, o componente B) pode ser fundido numa extrusora de dois fusos, a temperaturas de preferência de 150 a 220°C, em especial de 170 a 200°C. O componente A) é em seguida doseado, nas quantidades necessárias, na corrente em fusão do componente B), a temperaturas na mesma gama de valores. O componente A contém, vantajosamente, sobre a superfície, o ou os meios auxiliares de dispersão C). No entanto, a produção das massas termoplásticas de acordo com a invenção também pode ser realizada por fusão dos componentes B) e C) na presença do componente A), a temperaturas de 150 a 220°C.

Um dispositivo especialmente vantajoso para a dosagem do componente A) contém como elemento essencial um parafuso de alimentação, que se encontra dentro de um cilindro metálico com aquecimento, que transporta o componente A) para a massa em fusão do componente B). O processo anteriormente descrito tem a vantagem, em relação à mistura dos componentes à temperatura ambiente e em seguida a extrusão com aumento da temperatura, de evitar substancialmente uma decomposição do polioximetileno utilizado como ligante, em consequência de forças de cisalhamento elevadas que surgem nesta variante.

As massas termoplásticas de acordo com a invenção podem ser utilizadas para a produção de corpos de moldes metálicos, a partir do pó A).

A presente invenção refere-se também, por conseguinte, a um processo para a produção de corpos de moldes a partir das massas termoplásticas anteriormente descritas, por

- a) moldagem da massa termoplástica por moldagem por injeção, extrusão ou compressão, com a obtenção de um corpo verde,
- b) a eliminação do ligante por tratamento do corpo verde a uma temperatura situada no intervalo de 20 a 180°C, durante 0,1 a 24 horas, com uma atmosfera gasosa que contém ácidos,
- c) o subsequente aquecimento durante 0,1 a 12 horas, a uma temperatura situada no intervalo de 250 a 600°C, e
- d) a sinterização subsequente do corpo verde desprovido do ligante, assim obtido.

Para a moldagem por injeção podem ser utilizadas as máquinas de injeção de parafuso e de êmbolo correntes. A moldagem é realizada em geral a temperaturas de 175 a 200°C e a pressões de 3000 a 20 000 kPa, em moldes que possuem uma temperatura de 60 a 120°C.

A extrusão para a obtenção de tubos, barras e perfis é realizada de preferência a temperaturas de 170 a 200°C.

Para a eliminação do ligante, os corpos verdes obtidos depois da moldagem são tratados com uma atmosfera gasosa que contém ácidos. Os processos correspondentes estão descritos, por exemplo, nas patentes DE-A 39 29 869 e DE-A

40 00 278. De acordo com a invenção, este tratamento é realizado de preferência a temperaturas no intervalo de 20 a 180°C, durante um período de tempo, de preferência, de 0,1 a 24 horas, de preferência de 0,5 a 12 horas.

Os ácidos apropriados para o tratamento neste primeiro passo do processo de acordo com a invenção são, por exemplo, ácidos inorgânicos, que já estejam no estado gasoso à temperatura ambiente, ou então ácidos pelo menos vaporizáveis à temperatura do tratamento. Os exemplos são os hidrácidos de halogéneos e o ácido azótico. Os ácidos orgânicos apropriados são os que possuem, à pressão normal, uma temperatura de ebulição de menos do que 130°C, como o ácido fórmico, o ácido acético, o ácido oxálico ou o ácido trifluoracético, e as suas misturas.

Além disso, podem ser utilizados como ácidos o BF_3 e os seus produtos de adição com éteres inorgânicos. A duração do tratamento necessária depende da temperatura do tratamento e da concentração do ácido na atmosfera de tratamento, bem como também do tamanho do corpo de molde.

Se for utilizado um gás portador, em geral este é previamente passado pelo ácido e é carregado com o mesmo. O gás portador assim carregado é então levado à temperatura do tratamento, que é preferivelmente mais alta do que a temperatura de carga, para impedir a condensação do ácido. O ácido é de preferência misturado com o gás portador por meio de um dispositivo doseador e a mistura é aquecida até que o ácido já não se possa condensar.

O tratamento com o ácido é realizado de preferência até que a fração de polioximetileno do ligante seja eliminada em pelo menos 80% em peso, de preferência em pelo menos 90% em peso. Isto pode ser verificado, por exemplo, com base na

perda de peso. Em seguida o produto assim obtido é aquecido de preferência durante 0,1 a 12 horas, especialmente de preferência durante 0,3 a 6 horas, a uma temperatura de preferência de 250 a 700°C, especialmente de preferência de 250 a 600°C, para se eliminar completamente o resíduo do ligante existente.

O produto assim desprovido do ligante pode ser convertido, de forma corrente, por sinterização, no corpo de molde pretendido, em especial num corpo de molde metálico ou cerâmico.

Além da eliminação do ligante, ficando isentas de resíduos, da elevada fluência e da alta capacidade de carga com os pós A), as massas termoplásticas de acordo com a invenção possuem ainda a vantagem de os corpos verdes ou os corpos de moldes metálicos ou cerâmicos, produzidos a partir das mesmas, serem isentos de fissuras e de poros, mesmo com grandes espessuras de parede. Além destas, existe ainda uma vantagem de a eliminação do ligante poder ser realizada em dois passos. Primeiro o polioximetileno é eliminado por degradação hidrolítica, a temperaturas relativamente baixas, permanecendo a maior parte do sistema polimérico B₂). Os produtos obtidos deste modo (corpos castanhos) são relativamente estáveis e podem ser manipulados ou transportados sem problemas. A eliminação dos resíduos do sistema polimérico B₂) pode ser então realizada a temperaturas elevadas.

A invenção será elucidada mais pormenorizadamente a seguir, com base em exemplos, nos quais foram utilizadas para as massas termoplásticas diferentes ligantes que continham polioximetileno.

Exemplo 1

A massa 1 B possuía a seguinte composição:

- 56,7% em volume de uma mistura de 92% em peso de pó de ferro-carbonilo e 8% em peso de pó de níquel-carbonilo
- 43,3% em volume de ligante, contendo 79,7% em peso de polioximetileno com 2% molar de 1,3-dioxepano; 4,4% em peso de polietileno e 15,9% em peso de poli-1,3-dioxepano.

Exemplo 2

A segunda massa 2B possuía a seguinte composição:

- 56,7% em volume de uma mistura de 92% em peso de pó de ferro-carbonilo e 8% em peso de pó de níquel-carbonilo
- 43,3% em volume de ligante, contendo 75,3% em peso de polioximetileno com 2% molar de 1,3-dioxepano; 8,4% em peso de polietileno e 16,3% em peso de polidioxolano.

Exemplo 3

A terceira massa 3B possuía a seguinte composição:

- 56,7% em volume de uma mistura de 92% em peso de pó de ferro-carbonilo e 8% em peso de pó de níquel-carbonilo
- 43,3% em volume de ligante, contendo 70,0% em peso de polioximetileno com 2% molar de 1,3-dioxepano; 10,0% em peso de polietileno e 20,0% em peso de poli-1,3-dioxepano.

Exemplo 4

A quarta massa 4B possuía a seguinte composição:

- 57,5% em volume de uma mistura de 92% em peso de pó de ferro-carbonilo e 8% em peso de pó de níquel-carbonilo
- 42,5% em volume de ligante, contendo 67,1% em peso de polioximetileno com 2% molar de 1,3-dioxepano; 7,5% em peso de polietileno e 25,4% em peso de poli-1,3-dioxepano.

Exemplo 5 (exemplo de comparação)

A quinta massa 5B possuía a seguinte composição:

- 56,2% em volume de uma mistura de 92% em peso de pó de ferro-carbonilo e 8% em peso de pó de níquel-carbonilo
- 43,8% em volume de ligante, contendo 89,9% em peso de polioximetileno com 2% molar de 1,3-dioxepano e 10,1% em peso de polietileno.

Exemplo 6 (exemplo de comparação)

A sexta massa 6B possuía a seguinte composição:

- 56,2% em volume de uma mistura de 92% em peso de pó de ferro-carbonilo e 8% em peso de pó de níquel-carbonilo
- 43,8% em volume de ligante, contendo 92,6% em peso de polioximetileno com 2% molar de 1,3-dioxepano; 5,1% em peso de polietileno e 2,3% em peso de politetrahydrofurano.

Exemplo 7 (exemplo de comparação)

A sétima massa 7B possuía a seguinte composição:

- 56,2% em volume de uma mistura de 92% em peso de pó de ferro-carbonilo e 8% em peso de pó de níquel-carbonilo
- 43,8% em volume de ligante, contendo 80% em peso de polioximetileno com 2% molar de 1,3-dioxepano e 20% em peso de poli-1,3-dioxepano.

A preparação das formulações 1 a 7 foi realizada numa extrusora de fuso duplo, com 30 mm de diâmetro do fuso e com uma velocidade de rotação do fuso de 70 r.p.m. Foram doseados numa extrusora cerca de 5,6 kg/h da composição do ligante fundida a 180°C. Numa segunda extrusora, acoplada lateralmente a esta extrusora, e que estava equipada com um parafuso de alimentação para pós, foram doseados 40 kg/h do pó de ferro/níquel, que foi aquecido a 170°C até à extremidade do parafuso de alimentação.

Na extremidade do parafuso de alimentação, o pó metálico foi misturado com o ligante polimérico, a mistura foi amassada, homogeneizada e comprimida na forma de cordões através de bocais. Os cordões foram arrefecidos numa corrente de ar e granulados. Os granulados assim obtidos continham cerca de 56% em volume de uma mistura de 92% em peso de pó de ferro-carbonilo e 8% em peso de pó de níquel-carbonilo.

Ensaio da fluência

Para permitir uma comparação, o mais próxima da prática possível, da fluência e, por consequência, da aptidão para o processamento das massas termoplásticas de acordo com a invenção, uma parte das massas anteriores foi ensaiada com uma chamada espiral de escoamento. Trata-se, neste caso, de um instrumento com um trajeto de escoamento em forma de espiral. Este instrumento de moldagem por injeção foi

fixado sobre uma máquina de moldagem por injeção comercial (Engel cc 90) em condições normalizadas. Neste caso o instrumento foi aquecido a uma temperatura T de 132°C ($T <$ a temperatura de fusão do ligante), e as condições da injeção, como a temperatura do cilindro e do bocal, o tempo de plastificação, a velocidade da injeção e a temperatura do instrumento, foram mantidas inalteradas, para se poder determinar o trajeto percorrido pelo material em condições idênticas. Por conseguinte, este percurso percorrido (em cm) é um teste próximo da realidade para a fluência do material nas condições de produção. No termo do escoamento em espiral, consoante a composição, notam-se sinais mais ou menos fortemente pronunciados de desagregação da mistura. O comprimento e a intensidade destes sinais de desagregação da mistura foram tomados como uma medida qualitativa para a descrição da tendência para a desagregação das massas de moldagem. Os resultados são apresentados no quadro 1 a seguir.

Quadro 1

Exemplo	Composição do ligante	Trajeto de escoamento [cm]	Desagregação da mist.
1	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); PE; 1,3-polidioxepano	25	fraca
2	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); PE; 1,3-polidioxolano	24	fraca
3	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); PE; 1,3-polidioxepano	27	fraca
4	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); PE; 1,3-polidioxepano	27	fraca
5	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); PE;	18	muito forte
6	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); PE; PTHF	22	forte
7	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); 1,3-polidioxepano	23	forte

Os resultados mostram que o trajeto de escoamento, no caso das massas à base de POM-polietileno-polidioxepano e de POM-polietileno-polidioxolano, é nitidamente melhorado, em

relação aos exemplos de comparação; além disso, a tendência para a desagregação da mistura é mais reduzida.

Ensaio de injeção em componentes reais

Com as massas termoplásticas de acordo com a invenção foi também possível, em condições semelhantes à produção, alcançar-se, em componentes reais, uma nítida melhoria da capacidade de fabricação, na moldagem por injeção. Foi observada, em especial, uma janela de processamento mais ampla; a temperatura do instrumento pode ser escolhida, em especial, numa mais ampla gama de temperaturas. As desagregações das misturas, que são observadas com frequência, em especial na vizinhança dos jitos, com as massas de moldagem dos exemplos 1 a 4 surgiram nitidamente menos frequentemente. Enquanto com as massas de moldar dos exemplos de comparação foram observadas, de vez em quando, fendas de tensão em componentes críticos, as peças moldadas a partir das massas dos exemplos 1 a 4 estavam isentas de fendas em todos os casos.

Ensaio da rugosidade de superfície

A desagregação das misturas, depois da eliminação do ligante e da sinterização, conduzem a rugosidades da superfície que, em especial no caso de partes visíveis, por exemplo, em artigos de consumo, tornam necessário um oneroso trabalho posterior de polimento. A partir das massas de moldar de acordo com os exemplos 1 a 7, acima referidas, foram moldadas por injeção pequenas placas, que foram submetidas, em seguida, à eliminação do ligante e a sinterização. Em seguida foi determinada, numa zona de 8 × 13 mm na vizinhança do jito, a altura máxima do perfil de rugosidade Rz, de acordo com a norma DIN EN ISO 4287. Os valores Rz médios são apresentados no quadro 2.

Quadro 2

Exemplo	Composição do ligante	Rz (μm)
1	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); PE; 1,3-polidioxepano	2,2
2	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); PE; 1,3-polidioxolano	2,0
3	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); PE; 1,3-polidioxolano	2,3
4	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); PE; 1,3-polidioxepano	2,4
5	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); PE;	3,5
6	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); PE; PTHF	3,2
7	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); 1,3- polidioxepano	3,7

De acordo com as investigações, os valores de $Rz \leq 2,5 \mu\text{m}$ são um indício de que, a partir do componente sinterizado, se consegue obter, com custos de polimento muito baixos, um produto de alto valor qualitativo, com uma superfície muito lisa, que é suficiente, por exemplo, para as exigências de muitos artigos de consumo. As massas moldadas dos exemplos 1 a 4 possuem valores de $Rz \leq 2,5 \mu\text{m}$ e oferecem, por conseguinte, uma vantagem considerável na fabricação de componentes com uma alta qualidade de superfície.

Ensaio da velocidade de eliminação do ligante e da estabilidade de forma na eliminação do ligante

Uma exigência importante a uma formulação melhorada era assegurar uma alta velocidade de eliminação do ligante, assim como a estabilidade de forma, na eliminação do ligante. Para a avaliação do comportamento na eliminação do ligante, foram preparadas pequenas placas com 48 mm de comprimento, 15 mm de largura e 6 mm de espessura, e foram colocadas num forno de eliminação do ligante, cada uma apoiada sobre dois rolos, de forma que a distância fosse de 42 mm. O forno foi aquecido primeiro a 110°C e foi passado durante 30 minutos com 500 L/h de azoto. Em seguida, mantendo-se a corrente de azoto de limpeza de 30 mL/h foi

doseado ácido azótico a 98%. O fornecimento do ácido foi mantido durante 2,5 horas; em seguida o forno foi passado com uma corrente de azoto durante 45 minutos, com 500 L/h, e foi arrefecido até à temperatura ambiente. Verificou-se, partindo-se as placas e por observação visual, que todas as amostras dos exemplos 1 a 7 estavam completamente isentas de ligante. As formulações de acordo com a invenção, segundo os exemplos 1 a 4, não tinham, por conseguinte, qualquer efeito prejudicial relativamente à velocidade de eliminação do ligante. Para a avaliação da estabilidade da forma foi examinada a flexão transversal das amostras. Nas placas preparadas de harmonia com as formulações de acordo com os exemplos 1 a 6 não foi possível verificar qualquer deformação por flexão mensurável; as placas de acordo com o exemplo 7 estavam partidas devido ao seu peso próprio. Isto significa que as formulações de acordo com a invenção são pelo menos tão estáveis em forma, aquando da eliminação do ligante, como as formulações dos exemplos de comparação 5 e 6 e nitidamente melhores do que o exemplo de comparação 7.

Ensaio da estabilidade verde e castanha

A estabilidade dos componentes depois da moldagem por injeção (estabilidade verde) e depois da eliminação do ligante (estabilidade castanha), tem uma grande importância para o processamento posterior de componentes MIM: estabilidades verde e castanha elevadas são um indício de que os componentes podem ser manipulados sem problemas nos outros passos do processamento, sem que nestes casos se quebrem. Para a determinação da estabilidade verde e castanha foram moldadas por injeção varetas de flexão com as dimensões 65 × 7 × 5 mm, e foram submetidas a um ensaio de flexão em quatro pontos, de acordo com a norma DIN EN 843 (parte 1). Para a determinação da estabilidade castanha as varetas de flexão foram previamente submetidas à

eliminação catalítica do ligante (como foi descrito acima). Os valores Rz médios são apresentados no quadro 3.

Quadro 3

Exemplo	Composição do ligante	Estabilidade verde (MPa)	Estabilidade castanha (MPa)
1	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); PE; 1,3-polidioxepano	18,2	5,6
2	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); PE; 1,3-polidioxolano	16,6	5,3
3	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); PE; 1,3-polidioxolano	16,5	5,0
4	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); PE; 1,3-polidioxepano	16,4	5,1
5	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); PE;	22,6	4,8
6	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); PE; PTHF	7,4	4,0
7	POM (2% mol. de 1,3-dioxepano); 1,3-polidioxepano	6,5	1,2

Os resultados mostram que a estabilidade verde é, quando muito, reduzida levemente (exemplos 1 a 4), por adição de polidioxepano ou polidioxolano. A estabilidade verde é mesmo nitidamente melhor do que nos exemplos de comparação 6 e 7. A estabilidade castanha foi mesmo melhorada um pouco.

Lisboa, 17 de Julho de 2012

REIVINDICAÇÕES

1. Ligante B) para metais ou ligas metálicas na forma de pó, ou as suas misturas, contendo

B₁) 50 a 96% em peso de um ou vários homopolímeros ou copolímeros de polioximetileno;

B₂) 2 a 35% em peso de uma ou várias poliolefinas;

B₃) 2 a 40% em peso de poli-1,3-dioxepano ou poli-dioxolano ou das suas misturas;

em que a soma das partes em peso dos componentes B₁, B₂ e B₃ é de 100%.

2. Ligante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a mistura conter 70 a 85% em peso do componente B₁), 4 a 15% em peso do componente B₂), e 10 a 26% em peso do componente B₃), em que a soma das partes em peso dos componentes B₁, B₂ e B₃ é de 100%.

3. Ligante de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado por estarem presentes, como componente B₁) um copolímero de polioximetileno com 0,01 a 20% molar de 1,3-dioxepano ou 1,3-dioxolano como comonómero, como componente B₂) polietileno, e como componente B₃) poli-1,3-dioxepano ou poli-1,3-dioxolano.

4. Massas termoplásticas para a produção de corpos de moldes metálicos, contendo

A) 40 a 70% em volume de um metal na forma de pó sinterizável, ou de uma liga metálica na forma de pó sinterizável, ou das suas misturas,

B) 30 a 60% em volume de uma mistura de

B₁) 50 a 96% em peso de um ou vários homopolímeros ou copolímeros de polioximetileno;

B₂) 2 a 35% em peso de uma ou várias poliolefinas;

B₃) 2 a 40% de poli-1,3-dioxepano ou poli-1,3-dioxolano ou das suas misturas como ligante, em que a soma das frações em peso dos componentes B₁), B₂) e B₃) é de 100%, e

C) 0 a 5% em volume de um meio auxiliar de dispersão.

5. Massas termoplásticas de acordo com a reivindicação 4, caracterizadas por o componente B) conter 70 a 85% em peso do componente B₁), 4 a 15% em peso do componente B₂) e %10 a 26% em peso do componente B₃), em que a soma das frações em peso dos componentes B₁, B₂ e B₃ é de 100%.

6. Massas termoplásticas de acordo com uma das reivindicações 4 ou 5, caracterizadas por estarem presentes como componente B₁) um copolímero de polioximetileno com 0,01 a 20% molar de 1,3-dioxepano como comonomero, como componente B₂) polietileno, e como componente B₃) poli-1,3-dioxepano ou poli-1,3-dioxolano .

7. Utilização das massas termoplásticas definidas de acordo com uma das reivindicações 4 a 6, para a fabricação de corpos de moldes metálicos.

8. Corpo de molde metálico, fabricados a partir de massas termoplásticas, definidas de acordo com uma das reivindicações 4 a 6.

9. Processo para a produção de uma massa termoplástica, contendo como componentes essenciais

- A) 40 a 70% em volume de um metal na forma de pó sinterizável, ou de uma liga metálica na forma de pó sinterizável, ou das suas misturas,
- B) 30 a 60% em volume de uma mistura de
 - B₁) 50 a 96% em peso de um ou vários homopolímeros ou copolímeros de polioximetileno;
 - B₂) 2 a 35% em peso de uma ou várias poliolefinas;
 - B₃) 2 a 40% de poli-1,3-dioxepano ou poli-1,3-dioxolano ou das suas misturas como ligante, em que a soma das frações em peso dos componentes B₁, B₂ e B₃ é de 100%, e
- C) 0 a 5% em volume de um meio auxiliar de dispersão,

caraterizado por

- a₁) se fundir o componente B) a temperaturas de 150 a 220°C e, em seguida
- b₁) se dosear o componente A), eventualmente em conjunto com o componente C), a temperaturas na mesma gama de valores que no passo a), na corrente do componente B) em fusão, ou por,
- a₂) se fundirem os componentes B) e C) na presença do componente A), a temperaturas de 150 a 220°C.

10. Processo para a fabricação de corpos de moldes a partir de uma massa termoplástica, definida de acordo com uma das reivindicações 4 a 6, por

- a) moldagem da massa termoplástica por moldagem por injeção, extrusão ou compressão, com a obtenção de um corpo verde,

- b) a eliminação do ligante, por tratamento do corpo verde a uma temperatura situada no intervalo de 20 a 180°C, durante 0,1 a 24 horas, com uma atmosfera gasosa que contém ácidos,
- c) o subsequente aquecimento durante 0,1 a 12 horas, a uma temperatura situada no intervalo de 250 a 600°C, e
- d) a sinterização subsequente do corpo verde desprovido do ligante, assim obtido.

Lisboa, 17 de Julho de 2012