



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 454.060	10 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION 7.12.76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 644.779 644.400	32 FECHA 7.1.76 7.1.76	33 PAIS Estados Unidos " "
--	------------------------------	----------------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B29F 5/02	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
UN METODO DE FABRICACION DE PIEZAS MOLDEADAS SINTERIZABLES DE PARTICULAS SINTERIZABLES.

71 SOLICITANTE (S)
FORD MOTOR COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
The American Road, Dearborn, Michigan, Estados Unidos.

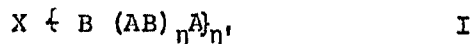
72 INVENTOR (ES)
Robert Allan Pett; V.Durga Nageswar Rao; S.Burhan A.Qaderi y Ronald James Tabar., los cuales han cedido sus derechos a la Cia. solicitante.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

RESUMEN DE LA INVENCION

Mejoras en artículos moldeados a partir de partículas sólidas sinterizables, mejoras en el método de fabricación de dichos artículos y nuevos ligantes sacrificiales para uso en la fabricación de dichos artículos. Los ligantes sacrificiales utilizados en esta invención están constituidos por polímeros de bloque que responden a las siguientes fórmulas estructurales:



donde X es un agente ligante, A o B, η es 0 o un número entero positivo, η' es un número entero positivo mayor de 2, A es un polímero lineal o ramificado que es vítreo o cristalino a la temperatura ambiente y cuyo punto de ablandamiento está comprendido aproximadamente entre 80 y 250°C y B es un polímero diferente de A que se comporta como un elastómero a las temperaturas de transformación; o



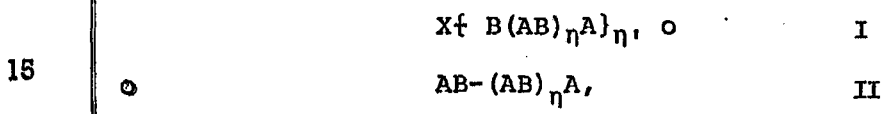
donde η , A y B son los definidos anteriormente; un plastificante que puede ser aceite, cera o aceite y cera y opcionalmente otros componentes.

LA INVENCION

Esta invención se refiere a artículos moldeados mejorados a partir de partículas sólidas sinterizadas y a los métodos y materiales para producir artículos a partir de materiales en partículas, que presentan una integridad física desusada en la fase de cuerpo crudo y una precisión dimensional desusada como productos finales, es decir, después del "quemado" y de la sinterización. En especial, esta invención se refiere a artículos producidos mezclando partículas sólidas con un material termoplástico, ligante sacrificial, moldeando

1 el artículo en su configuración de cuerpo crudo quemando el
 material ligante sacrificial y sinterizando las partículas
 sólidas formando una sola masa sólida, a métodos para la fa-
 5 bricación de estos artículos y a ligantes sacrificiales úni-
 cos para uso en la fabricación de dichos artículos. La inven-
 ción es aplicable a todas las partículas sólidas que son sin-
 terizables, en el sentido en que el término se define más
 adelante.

10 Los ligantes sacrificiales de esta invención son ter-
 moplásticos y contienen como resina ligante principal un po-
 límero de bloque termoplástico, similar al caucho, con las
 propiedades físicas indicadas más adelante y las fórmulas
 estructurales



donde X es un agente ligante, A o B, n es 0 o un número ente-
 ro positivo, n' es un número entero positivo mayor de 2, A
 es un polímero lineal o ramificado que es vítreo o cristalino
 a la temperatura ambiente y tiene un punto de ablandamiento
 20 comprendido aproximadamente entre 80 y 250°C y B es un polí-
 mero diferente de A en composición química, que se comporta
 como un elástomero a las temperaturas de transformación. Una
 descripción detallada de los polímeros de bloque, su prepara-
 ción, su composición y sus propiedades físicas se encuentra
 25 en la obra " Synthesis of Block Polymers by Homogeneous Anionic
 Polymerization" por L.J. Fetters, Institute of Polymer Scien-
 ce, The University of Akron, Akron, Ohio, publicada en The
 Journal of Polymer Science, Parte C, n° 26, págs. 1-35 (1969)
 "Synthesis of Trichain & Tetrachain Radial Polybutadiene",
 30 por R.P. Zelinski y C.F. Wofford y publicada por Journal of

1 Polymer Science: Parte A, vol. 3, págs. 93-103 (1965),
"Rheological Properties of Multichain Polybutadienes", por
G. Kraus y J.T. Gruver y publicada por Journal of Polymer
Science: Parte A, vol. 3, págs. 105-122 (1965), "Steady Flow
5 & Dynamic Viscosity of Branched Butadiene-Styrene Block Co-
polymers" por G. Kraus, F.E. Naylor y K.W. Tollmann y publi-
cada por Journal of Polymer Science: Parte A-2, vol. 9,
págs. 1839-1850 (1971) y "Rubber-Related Polymers, I. Ther-
moplastic Elastomers" por W.R. Hendricks y R.J. Enders,
10 Elastomers Technical Center, Shell Development Company,
Torrance, California, publicada en Rubber Technology, segun-
da edición, capítulo 20, págs. 515-533, por Van Nostrand
Reinhold Company, New York, Cincinnati, Toronto, Londres y
Melbourne (1973), que se incorporan aquí por referencia. Pa-
15 ra los detalles del aparato a vacío y del método de realizar
las polimerizaciones iniciadas aniónicamente que pueden ser
utilizadas para producir polímeros de bloque, véase la obra
"Procedures for Homogeneous Anionic Polymerization" por
Lewis J. Fetters, Journal of Research of the National Bureau
20 of Standards, vol. 70A, n°5, Septiembre-Octubre 1966, págs.
421-433 y "The Association of Polystyryllithium, Polyisopren-
yllithium y Polybutadienyllithium in Hydrocarbon Solvents"
por Maurice Morton, Lewis J. Fetters, R.A. Pett y J.F. Meier,
25 Institute of Polymer Science, publicado en Macromolecules,
vol. 3, págs. 327-332, por la American Chemical Society
(1970), que se incorporan aquí por referencia.

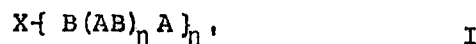
Fundamentalmente, el concepto aquí implicado permite
la fabricación de artículos sinterizados a partir de partícu-
las sólidas empleando ligantes sacrificiales que se comportan
30 como termoplásticos durante la transformación, es decir, mez-

1 clado y moldeo, que fluyen fácilmente a las temperaturas
utilizadas para estas operaciones pero que se comportan con
el carácter de termoendurecibles durante el almacenamiento
del cuerpo crudo a la temperatura ambiente y durante la com-
5 bustión hasta que el cuerpo sinterizado ha adquirido una
forma permanente. Esto se consigue con los elastómeros poli-
méricos de bloque antes citados y descritos con más detalle
en lo que sigue y el aceite, la cera o la mezcla de aceite
y cera utilizados como plastificantes. El aceite sirve para
10 favorecer la transformación reduciendo la viscosidad del elas-
tómero, que es de especial importancia durante la aplicación
de las fuerzas de cizallamiento a las temperaturas de mezcla-
do y moldeo. Así, cuando la temperatura del material se ele-
va por encima de la temperatura de transición vítrea del po-
15 límero de bloque elastomérico, es decir, la temperatura de
transición vítrea de los segmentos "A" del polímero de blo-
que, y se aplican fuerzas de cizallamiento, el material se
vuelve menos viscoso y fluye como un termoplástico. Cuando
el sistema se enfría a la temperatura ambiente después de la
20 configuración, los segmentos "A", v.g. poliestireno, tienden
a aglomerarse para formar "dominios" y proporcionar una estruc-
tura similar en comportamiento físico a un polímero reticu-
lado. La calcinación subsiguiente a una temperatura más ele-
vada expulsa el aceite y/o la cera. Como durante la calcina-
25 ción no hay ninguna fuerza de cizallamiento aplicada, los do-
minios de segmentos "A" permanecen en su forma aglomerada,
manteniendo así la forma del cuerpo crudo durante la calcina-
ción y esta forma se conserva durante la sinterización gra-
cias a la integridad de la estructura de las partículas sólidas
30 residuales.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

A. La resina ligante principal

La resina ligante principal es un polímero de bloque termoplástico que responde a las siguientes fórmulas estructurales:



donde X es un agente copulante, A o B, η es 0 o un número entero positivo, η' es un número entero positivo mayor de 2 y A y B son polímeros diferentes. Este polímero de bloque constituye ventajosamente más del 50 % en peso del material polimérico en el ligante con exclusión del aceite y/o de la cera del plastificante;



donde η , A y B son los definidos anteriormente. Este polímero de bloque constituye ventajosamente más del 50 % en peso del material polimérico en el ligante, con exclusión del aceite y/o de la cera del plastificante. Para mayor sencillez, estos polímeros II serán fundamentalmente descritos haciendo referencia a su forma más sencilla, donde η es 0, es decir, un polímero de bloque de fórmula estructural A-B-A. Se sobreentiende que las afirmaciones realizadas sobre estos polímeros de tribloque son igualmente aplicables a los polímeros de bloque, donde η es 1 o más, incluso aunque algunos de los segmentos A no sean terminales y algunos de los segmentos B no sean segmentos centrales.

Los segmentos A de estos polímeros de bloque son polímeros lineales o ramificados, no reticulados, que son vítreos o cristalinos a la temperatura ambiente y tienen un punto de ablandamiento comprendido aproximadamente entre 80 y 250°C. Cuando el artículo moldeado se encuentra en forma de cuerpo

1 crudo, es decir, después de su conformación y antes de la
calcinación del ligante sacrificial, y a la temperatura
ambiente, es decir, 20-25°C, los segmentos A presentan un
5 módulo superior a 10^9 dinas/cm². Cuando los polímeros de blo-
que se preparan por polimerización aniónica, los materiales
adecuados para los segmentos A son, aunque no a título limi-
tativo como deducirá el experto en la técnica de las caracte-
rísticas físicas y químicas de estos polímeros y otros simi-
10 lares, poliestireno, poli(acrilonitrilo), poli(p-bromoesti-
reno), poli(metacrilato de metilo), poli(α -metilestireno),
poli(2-metil-5-vinilpiridina) y poli(4-vinilpiridina). Otros
polímeros de bloque adecuados para uso en esta invención se
preparan ventajosamente por otras vías de síntesis, es decir
15 policondensación, polimerización iniciada por radicales li-
bres y polimerización catiónica, empleando técnicas conocidas
en este campo. Cuando se emplean estas otras síntesis, los
materiales adecuados para los segmentos A son, pero no a tí-
tulo limitativo como deducirá el experto en la técnica de
las características físicas y químicas de estos polímeros y
20 otros similares, poli(acetato de vinilo), poliésteres, poli-
amidas, poliuretanos, poli(cloruro de vinilo), polipropileno,
polisulfonas, poli(sulfuro de fenileno), poli(4-metilpenteno-
1) y poli(alcohol vinílico).

25 El segmento B de estos polímeros de bloque está cons-
tituido por polímeros cauchíferos, flexibles, vítreos o cris-
talinos, en el sentido dado a estos términos más adelante,
y se comportan como elastómeros a las temperaturas de trans-
formación. El segmento B puede ser lineal o ramificado y en
algunas realizaciones es químicamente reticulable. En estas
30 realizaciones, se agrega un agente reticulante durante la

1 mezcla y se hace reaccionar durante el moldeo. Cuando el
artículo moldeado se encuentra en la fase de cuerpo crudo
y a la temperatura ambiente, presenta un módulo de unas
10⁶ - 5 x 10⁷ dinas/cm² cuando el segmento B es un polímero
5 cauchífero. Cuando el segmento B es un polímero flexible,
a la temperatura ambiente, este módulo estará comprendido
aproximadamente entre 10⁷ y 10⁹ dinas/cm². Cuando el segmento
B es un polímero vítreo o cristalino a la temperatura ambien-
te, este módulo será superior a unas 10⁹ dinas/cm². Cuando
10 los polímeros de bloque se preparan por polimerización anió-
nica, los materiales adecuados para los segmentos B son,
aunque no a título limitativo como el experto en la técnica
deducirá de las características físicas y químicas de estos
polímeros y otros similares, polibutadieno, poli-isopreno,
15 polidimetilbutadieno, poli(óxido de etileno), poli(acrilato
de isopropilo), poli(octametilciclotetrasiloxano) y poli(te-
trahidrofurano). Como ya se ha dicho, los polímeros de blo-
que adecuados para uso en esta invención se preparan ventajo-
samente por otras vías de síntesis, es decir, policondensa-
20 ción, polimerización iniciada por radicales libres y polime-
rización catiónica. Cuando se emplean estas otras síntesis,
los materiales adecuados para los segmentos B son, pero no
a título limitativo como el experto en la técnica deducirá
de las características físicas y químicas de estos polímeros
25 y otros similares, poli-isobutileno, caucho de etileno-propil-
leno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, caucho butilo,
caucho clorobutilo, caucho bromobutilo, polietilenclorosulfo-
nado, caucho de epiclorhidrina, cauchos fluocarbурados, elás-
tómicos de silicona, v.g. polidimetilsiloxano, elastómicos
30 de poliuretano y elastómicos de óxido de polipropileno.

1 Los pesos moleculares de los segmentos A y de los seg-
mentos B de los polímeros de bloque adecuados para uso con
esta invención varían con el segmento polimérico implicado
como resultará evidente para el experto en la técnica, ya
5 que deben cumplirse las características físicas antes cita-
das. Por ejemplo, cuando el copolímero de bloque contiene
bloques A de poliestireno y bloques B de polibutadieno, los
segmentos de poliestireno tienen ventajosamente unos pesos
moleculares inferiores a 20.000 aproximadamente y por lo me-
10 nos dos de estos segmentos tienen pesos moleculares superio-
res a 10.000 aproximadamente mientras que el segmento o seg-
mentos de polibutadieno tienen ventajosamente unos pesos mo-
leculares inferiores a 80.000 aproximadamente y por lo menos
uno de dichos segmentos tiene un peso molecular superior a
15 15.000 aproximadamente en el caso de la primera fórmula es-
tructural I y a 40.000 aproximadamente en el caso de la segun-
da fórmula estructural II. El límite inferior de pesos molecu-
lares para los dos bloques A viene gobernado por la longitud
mínima de la cadena del bloque A requerida para asegurar la
20 formación de una fase heterogénea mientras que el límite
superior de los bloques A está establecido por la viscosidad
de ambos bloques A y B cuando esta viscosidad comienza a impe-
dir la formación de dominios o la transformación.

25 Para mezclar el polímero de bloque con uno cualquiera
de los otros componentes del ligante sacrificial o con las
partículas sólidas, el copolímero de bloque debe ser calenta-
do hasta el punto de ablandamiento de los segmentos A o por
encima de dicho punto. Una vez que el copolímero de bloque
se ha mezclado con los otros componentes del ligante sacrifi-
30 cial, el aceite y/o la cera pueden servir como plastificante

1 y permitir la operación subsiguiente, v.g. moldeo, etc, a
una temperatura inferior al punto de ablandamiento de los
segmentos A. Los límites inferiores de temperatura para es-
5 ta operación dependerán de la composición química de los
segmentos A, del grado en el que están plastificados y de
las propiedades de plastificación del plastificantes. Sin
embargo, en todos los casos, el límite inferior de las tem-
peraturas de trabajo para estos ligantes será superior a la
10 temperatura a la cual los segmentos B de los polímeros de
bloque dejan de comportarse como elastómeros. En general,
la temperatura de mezclado está ventajosamente comprendida
entre unos 5°C por debajo del punto de ablandamiento de los
segmentos A del polímero de bloque utilizado y unos 90°C
15 por encima de dicho punto de ablandamiento cuando el polí-
mero de bloque termoplástico responde a la fórmula estruc-
tural $X\{B(AB)_nA\}_n$ y entre unos 15°C por debajo del punto
de ablandamiento de los segmentos A del polímero de bloque
utilizado y unos 70°C por encima de dicho punto de ablanda-
20 miento cuando el polímero de bloque responde a la fórmula
 $AB-(AB)_n-A$, salvo en el caso de que la mezcla se realice en
ausencia de oxígeno gaseoso, en cuyo caso la temperatura pue-
de aumentar hasta unos 120°C o unos 100°C respectivamente
por encima de dicho punto de ablandamiento. Por lo tanto, las
25 temperaturas de conformación que pueden utilizarse con los
diversos polímeros de bloque adecuados variarán aproximada-
mente entre unos 75°C y unos 340 o 370°C, o respectivamente
entre unos 65°C y unos 320 o 350°C, en ausencia de aire o
de otro oxígeno gaseoso. La conformación, excepto el grabado
30 en relieve, se realiza a temperaturas superiores al punto de
ablandamiento de los segmentos A. El grabado en relieve puede

1 realizarse a las mismas temperaturas o incluso por debajo del punto de ablandamiento de los segmentos A.

5 En estos polímeros de bloque termoplásticos, los segmentos A que son rígidos a la temperatura ambiente se asocian entre sí para formar grandes agregados que son denominados en la bibliografía "dominios". A las temperaturas de manipulación normales del artículo moldeado después de la conformación final de la fase de cuerpo crudo, v.g. a la temperatura ambiente o ligeramente por encima, estos dominios son duros e inmovilizan a los extremos de los segmentos B. Esta inmovilización en combinación con el enmarañamiento de cadenas crea reticulaciones físicas que contribuyen a proteger el cuerpo crudo de la desfiguración como resultado de la manipulación. A temperaturas más altas, los segmentos A terminales se ablandan y pueden ser deformados por la tensión aplicada, permitiendo que el polímero fluya. Esta última condición hace posible las operaciones de mezclado, moldeo, etc, que son necesarias o las etapas opcionales de preparación del cuerpo crudo. Por enfriamiento se obtiene después un cuerpo crudo con una resistencia desusada a los cambios físicos antes de la calefacción asociada con la calcinación y la sinterización.

15 El agente enlazante, cuando el polímero de bloque contiene un agente enlazante, es un compuesto multifuncional (>2) constituido esencialmente por elementos seleccionados entre el grupo formado por carbono, hidrógeno, oxígeno, halógenos, silicio, nitrógeno, fósforo y azufre. Cuando se utiliza la polimerización aniónica, se trata de una especie copulante funcional halogenada. Los siguientes compuestos son ilustrativos pero no exhaustivos: tetracloruro de silicio, 1,2,4-tri(clo
25 rometil)benceno, 1,2,4,5-tetra(clorometil)benceno, bis(tricloro
30

1 silil)etano, trímero cíclico de cloruro fosfonitrílico, poli-
estireno clorometilado, triclorometilsilano y tetracloru-
ro de silicio.

5 El uso de estos agentes enlazantes ha sido descrito
en el artículo antes mencionado "Synthesis of Block Polymers
by Homogeneous Anionic Polymerization" por L.J. Fetters. Cuan-
do el polímero de bloque se prepara por unas vías de síntesis
distintas de las mencionadas, deben utilizarse otros
agentes enlazantes. En el caso de la polimerización por radi-
10 cales libres, puede utilizarse un compuesto multifuncional
que iniciará la polimerización del bloque B, como cuando el
bloque B es poli(acrilato de etilo) y reaccionará con el blo-
que B, v.g. un azonitrilo ramificado como el preparado por
reacción de trimetilolpropano con un diisocianato como to-
15 luendiisocianato y un glicol como poli(oxipropilenglicol). En
el caso de una policondensación, pueden utilizarse compues-
tos multifuncionales que reaccionarán con el bloque B, v.g.
anhídrido trimelítico. En el caso de la polimerización catión-
nica, puede hacerse reaccionar poli(cloruro de vinilo) con
20 trimetilaluminio que iniciará la polimerización del bloque B,
como cuando el bloque B es poliisobutileno, y reaccionará con
los bloques B.

B. El plastificante

25 El ligante sacrificial también contiene un plastifi-
cante que es un aceite, una cera o ambos. Los aceites y ceras
utilizados para este fin son constituyentes nafténicos, para-
fínicos o parafínicos y nafténicos mezclados. Son suficiente-
mente volátiles para ser separados fácil y rápidamente en el
proceso de calcinación pero insuficientemente volátiles para
30 ser eliminados sustancialmente durante el mezclado y/o moldeo.

1 La pérdida debida a la volatilización durante el mezclado y/o moldeo debe ser preferiblemente inferior al 20 % en peso y preferiblemente inferior al 10 %.

5 Funcionalmente, los aceites y/o ceras deben ser compatibles con la fase cauchífera de la resina ligante principal cuando se vuelve cauchífera por plastificación a una temperatura algo inferior al punto de ablandamiento de los segmentos A de la resina principal. Esto comunica al ligante la capacidad de aceptar grandes proporciones de carga al mismo tiempo que permanece fuerte y flexible.

10 Por lo menos el 75 % del peso de los aceites utilizados como plastificantes hierve en el intervalo comprendido aproximadamente entre 550 y 1038°F (287 y 558°C), preferiblemente entre 550 y 865°F (287 y 463°C). Tienen unas viscosidades a 210°F (98,9°C) del orden de 30 a 220 Segundos Universales Saybolt, en adelante expresados como SUS, ventajosamente del orden de 35 a 155 SUS y preferiblemente de unos 35 a unos 80 SUS. Estos aceites tienen un punto de anilina comprendido aproximadamente entre 170 y 255°F (77 y 124°C). Los aceites pueden ser un producto de las operaciones de refinado del petróleo o aceites vegetales o animales y pueden ser o 15 20 25 30 contener polímeros sintéticos de bajo peso molecular como poliestireno, poli(α-metilestireno) o una poliolefina.

Las ceras utilizadas tienen unos puntos de fusión comprendidos aproximadamente entre 130 y 170°F (54,4 y 76,8°C) Alrededor del 75 % en peso como mínimo de estas ceras hierve a temperaturas comprendidas entre unos 600 y unos 900°F (316 y 482°C). Estas ceras pueden ser un producto de las operaciones de refinado del petróleo, aceites vegetales o animales o polímeros sintéticos tales como poliolefinas de bajo peso mo-

1 lecular.

C. Constituyentes opcionales

5 Los ligantes sacrificiales de esta invención pueden
contener, y en ciertas reivindicaciones ventajosamente con-
tienen, otros materiales como resinas suplementarias, elas-
tómeros suplementarios y antioxidantes. Las resinas suple-
mentarias son útiles en las realizaciones donde se desea
10 aumentar la rigidez del cuerpo crudo manteniendo al mismo
tiempo la fluidez a la temperatura de transformación. Las
resinas secundarias adecuadas son cualesquiera de los políme-
ros antes mencionados adecuados para uso como segmentos A
en los polímeros de bloque, resinas similares a las resinas
adecuadas para uso como segmentos A y con afinidad por los
segmentos A del polímero de bloque utilizado, v.g. resinas
15 de cumarona-indeno y poliindeno con polímeros de bloque que
contienen bloques A de poliestireno y resinas que tienen afi-
nidad por el segmento o segmentos B de los polímeros de blo-
que, v.g. politerpenos con bloques B de polibutadieno. Se so-
breentiende que las resinas con afinidad por los segmentos
20 A o B del polímero de bloque también pueden ser polímeros
adecuados para uso como A o B respectivamente en otras reali-
zaciones, cuando cumplan las limitaciones establecidas aquí
para A o B.

25 Los elastómeros suplementarios son útiles en las
realizaciones donde se desea mejorar la resistencia al desg-
arramiento en el cuerpo crudo. Los elastómeros secundarios
adecuados son el caucho natural y los elastómeros sintéticos,
v.g. polibutadieno, poliisopreno, etc.

30 Los antioxidantes son útiles para retrasar la degra-
dación oxidativa del polímero de bloque durante la mezcla,

1 reduciendo así al mínimo la pérdida de resistencia en el cuerpo
crudo. El antioxidante también permite una eliminación
más rápida del ligante durante la calcinación al reducir la
mínimo la oxidación superficial que puede presentar tenden-
5 cia a sellar la superficie. Los antioxidantes adecuados son,
pero no a título limitativo, el 2,6-di-t-butyl-fenol, una
1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinoleína polimerizada, el 2-mer-
captobencimidazol, el tetraquis{metilen-3-(3',5'-di-t-butyl-
4'-hidroxifenil)propionato}metano, etc.

10 Los auxiliares de transformación que son convencio-
nales en las operaciones de moldeo y conformación con materia-
les poliméricos son igualmente útiles en la práctica de esta
invención para mejorar las características de desmoldeo del
cuerpo crudo de cualquier tipo de aparato de moldeo o confor-
15 mación con el que el cuerpo crudo entre en contacto y para
mejorar las características de fluidez de la mezcla de ligan-
te-carga durante operaciones como moldeo por extrusión, mol-
deo por inyección, moldeo por transferencia, etc. Los auxi-
liares de transformación que pueden ser útiles son el acetil-
20 ricinoleato de metilo, el ácido esteárico, polietileno, cera
de polietileno, mezclas de ceras naturales y derivados cé-
reos, grasas vegetales, polietileno parcialmente oxidado, etc.

D. Material en partículas

25 Esta invención es aplicable a todos los materiales
en partículas que sean "sinterizables" en el sentido en que
se define este término más adelante. Son ejemplos específi-
cos los polvos cerámicos como polvos de cordierita, alúmina,
B-espodumeno, sílice cristalina o fundida, mullita, kainita,
30 circonia, berilia, magnesia, titania, óxido de cromo, óxi-
do de hierro y óxidos complejos que contienen dos o más de

1 estos óxidos, polvos metálicos como hierro, aleaciones de
 hierro, cobre, aleaciones de cobre, aluminio, aleaciones de
 aluminio, silicio, aleaciones de silicio, superaleaciones a
5 base de níquel, superaleaciones a base de cobalto y aceros
 inoxidables, intermetálicos como aluminuros de níquel y
 siliciuro de molibdeno, carburos como carburo de silicio,
 carburo de wolframio y carburo de hierro, nitruros como ni-
 truro de silicio y nitruro de boro y compuestos de metales-
 cerámica, carburos metálicos y nitruros metálicos.

10 Una de las ventajas de estos ligantes es que admi-
 ten grandes proporciones de partículas sólidas. La mezcla de
 moldeo contiene ventajosamente alrededor de 30 a 70 % en vo-
 lumen, y preferiblemente alrededor de 50 a 65 %, de partícu-
 las sólidas, estando constituido el resto por los ligantes
15 sacrificiales.

E. Proporciones de constituyentes ligantes

 Las proporciones de la resina o elastómero ligante
 principal, es decir, el polímero de bloque, y el plastifican-
 te, es decir, el aceite, cera o aceite y cera, pueden variar
20 entre amplios límites. En un ligante constituido exclusiva-
 mente por el polímero de bloque y el plastificante, el polí-
 mero de bloque constituye entre 10 y 90 % en peso, preferi-
 blemente entre alrededor de 30 y 85 y todavía mejor entre
 alrededor de 45 y 65 % en peso, del ligante total, estando
25 constituido el resto, es decir, entre el 90 y el 10 %, prefe-
 tiblemente entre el 70 y el 15 % y todavía mejor entre el
 55 y el 35 % en peso aproximadamente, por el plastificante;
 con la condición, sin embargo, de que el constituyente cera,
 cuando se utiliza, ventajosamente no pasa de alrededor del
30 70 % del peso del ligante.

1 Se sobreentiende que cualquier fracción inferior
al 50 % en peso, es decir de 0 a 49-50 y más corrientemente
entre 0,1 y 30 % en peso aproximadamente del polímero de blo
5 que antes definido puede sustituirse por una cantidad equi-
valente en peso de otro polímero que cumpla las limitacio-
nes de A en las fórmulas antes mencionadas.

También se sobreentiende que puede sustituirse cual
quier fracción inferior al 50 % en peso, es decir, de 0 a
49-50 %, más comúnmente entre 0,1 y 30 % en peso aproxima-
10 damente del polímero de bloque antes mencionado por una canti-
dad equivalente en peso de otro polímero que cumpla las li-
mitaciones de B en las fórmulas antes mencionadas.

Se sobreentiende además que puede sustituirse cual-
quier fracción inferior al 50 % en peso, es decir, de 0 a
15 49-50 %, más comúnmente entre 0,1 y 40 % en peso aproxima-
damente del polímero de bloque antes definido por una cantidad
equivalente en peso de un polímero de bloque de fórmula es-
tructural $AB-(AB)_\eta A$, en el caso de que el polímero de bloque
principal responda a la fórmula $X\{B(AB)_\eta A\}_\eta$, donde η es 0
20 o un número entero positivo y A y B tienen las mismas limita-
ciones que A y B en el polímero de bloque antes descrito de
fórmula estructural $X\{B(AB)_\eta A\}_\eta$, y de un polímero de bloque
de fórmula estructural $X\{B(AB)_\eta A\}_\eta$, en el caso de que el
polímero de bloque principal responda a la fórmula $AB-(AB)_\eta A$,
25 donde X es un agente ligante de función halogenada multifun-
cional, A o B, η es 0 o un número entero positivo, η' es
un número entero positivo mayor de 2 y A y B tienen las mis-
mas limitaciones que A y B en el polímero de bloque antes
descrito que responde a la fórmula estructural $AB-(AB)_\eta A$.
30 El agente enlazante, cuando el polímero de bloque contiene

1 un agente enlazante, es un compuesto multifuncional (>2)
constituído esencialmente por elementos seleccionados entre
el grupo formado por carbono, hidrógeno, oxígeno, halógenos,
5 nitrógeno, silicio, fósforo y azufre. Cuando se utiliza po-
limerización aniónica, esta es una especie copulante de fun-
ción halogenada. Los siguientes compuestos son ilustrativos
pero no exhaustivos: tetracloruro de silicio, 1,2,4-tri(clo-
rometil)benceno, 1,2,4,5-tetra(clorometil)benceno, bis(tri-
10 clorosilil)etano, trímero cíclico de cloruro fosfonitrílico,
benceno, poliestireno clorometilado, triclorometilsilano y
tetracloruro de silicio. El uso de estos agentes enlazantes
ha sido descrito en el artículo antes mencionado "Synthesis
of Block Polymers by Homogeneous Anionic Polymerization"
15 por L.J. Fetters. Cuando los polímeros de bloque se preparan
por otras vías de síntesis distintas de las mencionadas, de-
ben utilizarse otros agentes enlazantes. En el caso de la po-
limerización por radicales libres, puede utilizarse un com-
puesto multifuncional que inicie la polimerización del bloque
20 B, como cuando el bloque B es poli(acrilato de etilo), y
reaccione con el bloque B, v.g. un azonitrilo ramificado co-
mo el preparado por reacción de trimetilolpropano con un di-
isocianato como toluendiisocianato y un glicol como poli(oxi-
propilenglicol). En el caso de la policondensación, puede
25 utilizarse un compuesto multifuncional que reaccione con el
bloque B, v.g. anhídrido trimelítico. En el caso de la poli-
merización catiónica, puede hacerse reaccionar poli(cloruro
de vinilo) con trimetilaluminio que iniciará la polimeriza-
ción del bloque B, como cuando el bloque B es poliisobutileno,
y reaccionará con el bloque B. Como ya se ha dicho antes, X pue-
30 de ser el polímero A, el polímero B o un agente enlazante.

1 Para los fines de esta invención y el uso de estos polímeros
de bloque en ligantes sacrificiales para una mezcla de moldeo,
la sustitución del polímero A o del polímero B como componen
te X por un agente enlazante no afecta materialmente a las
5 propiedades físicas del polímero de bloque. Los agentes en-
lazantes son convencionalmente utilizados en dichos polímeros
de bloque y son muy conocidos por los expertos en la técnica,
como se indica en la bibliografía antes citada. Con estas
enseñanzas, la selección de un agente enlazante específico
10 para un polímero de bloque específico se encuentra al alcan-
ce de los expertos en este campo.

En conjunto, las sustituciones de estos polímeros
de tipo A, estos polímeros de tipo B y otros tipos de polí-
meros de bloque debe constituir menos del 50 % del peso del
15 polímero de bloque anteriormente descrito que constituye la
resina ligante principal.

En la siguiente tabla se indican los intervalos
ventajosos de los constituyentes cuando se incluyen materia-
les opcionales.

20 Ligantes sacrificiales con constituyentes opcionales

<u>Material</u>	<u>Intervalo, % en peso de ligantes</u>	<u>Intervalo pre ferido, % en pe so de ligante</u>	<u>Intervalo más pre ferido, % en peso de ligante</u>
Polímero de bloque	10-90	30-85	45-65
Plastificante	90-10	70-15	35-55
aceite	0-90	0-70	0-55
cera	0-70	0-30	0-10
Resina secundaria	0-40	0-25	0-15
Elastómero secundario	0-40	0-15	0-10
Antioxidantes	0- 7	0- 5	0- 3
Auxiliares de trans- formación	0-15	0-10	0- 7

30

1 F. Definiciones

El término "sinterización" se utiliza aquí para referirse a la coalescencia por la acción del calor de las partículas cristalinas o amorfas para formar una masa sólida.

5 El término "moldeo" se utiliza aquí para referirse a cualquiera de los métodos de configuración conocidos en la técnica, como moldeo por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, estratificación que incluye moldeo por compresión, moldeo por transferencia, moldeo a presión, 10 moldeo por desplazamiento, moldeo por soplado, calandrado y grabado a relieve.

El término "transformación" se utiliza aquí para referirse al mezclado, configuración y mezclado y configuración.

15 El término "cuerpo crudo" se utiliza aquí para referirse a un artículo moldeado constituido por una mezcla íntima de partículas sólidas sinterizables y un ligante orgánico termoplástico.

20 El término "peso molecular" se refiere aquí al peso molecular promedio (\bar{M}_n).

El término "temperatura ambiente" se utiliza aquí para referirse a una temperatura comprendida entre 20 y 25°C.

25 El término "punto de ablandamiento" se utiliza para referirse a la temperatura de transición vítrea cuando se emplea en relación con los polímeros vítreos y al punto de fusión cristalino cuando se emplea en relación con los polímeros cristalinos.

30 El término "temperatura de transición vítrea" se representa aquí por el símbolo " T_g " y significa la temperatura por debajo de la cual un polímero no cristalizabile se convierte

1 en un líquido sobreenfriado, es decir, un vidrio.

El término "punto de fusión cristalino" se representa aquí por el símbolo " T_m " y se utiliza para referirse a la temperatura a la cual funde el polímero cristalino y se vuelve no cristalino.

5 Tanto la "temperatura de transición vítrea" como el "punto de fusión cristalino" representan áreas de transición pero son términos prácticos que son suficientemente definitivos y exactos para la práctica total y completa de esta invención por un experto en la técnica sin tener que realizar experimentaciones fuera de la rutina normal.

10 El término "polímero vítreo" se utiliza aquí para referirse a un polímero no cristalizabile que a la temperatura ambiente se encuentra por debajo de su temperatura de transición vítrea.

15 El término "polímero cauchífero" se utiliza aquí para referirse a un polímero no cristalino que está por encima de su T_g a la temperatura ambiente.

20 El término "polímero cristalino" se utiliza aquí para referirse a un polímero cristalizabile que está por debajo de su T_m a la temperatura ambiente.

25 El término "polímero flexible" se utiliza aquí para referirse a un polímero que a la temperatura ambiente se encuentra en transición de material vítreo o cristalino a un estado elastomérico, es decir, a un caucho.

30 Los expertos en la técnica sobreentenderán que es posible que partes de una masa polimérica particular se encuentren en más de un estado a la temperatura ambiente y no estén en un estado de transición de una a la otra, v.g. una masa polimérica en la que una parte es un "polímero cauchífero" como

1 se ha definido anteriormente y una segunda parte es un "polímero cristalino" como el ya definido. Así, el término definido debe ser entendido en el sentido de que la fracción mayor de dicha masa polimérica cumple las limitaciones del
5 término utilizado.

Los siguientes son ejemplos ilustrativos donde, salvo indicación en contrario, los materiales utilizados cumplen las limitaciones antes establecidas para dichos materiales en la práctica de esta invención.

10 EJEMPLO 1

Se prepara un polímero de bloque elastomérico, denominado en adelante "el elastómero", mediante una polimerización iniciada aniómicamente utilizando el aparato básico a alto vacío y los procedimientos generales para la polimerización
15 aniónica descritos en la sección 2 (Técnicas Experimentales) del artículo antes citado "Procedures for Homogeneous Anionic Polymerization", por L.J. Fetters. Además, todas las conexiones de las vasijas de la línea de vacío se realizan a través de un sifón de grasa como se indica en el artículo
20 antes citado "The Association of Polystyryllithium, Polyisoprenyllithium y Polybutadienyllithium in Hydrocarbon Solvents" por M. Morton y colaboradores.

En primer lugar se flamea el reactor mientras se encuentra a vacío. Se enfría el reactor, se desconecta de la línea
25 de vacío y después se enjuaga con una solución de etil-litio en n-hexano para que reaccione con cualquier material residual que podría terminar las cadenas poliméricas en crecimiento. Los monómeros y disolventes a utilizar en la preparación del elastómero se purifican de acuerdo con el artículo de L.J. Fetters arriba mencionado.
30

1 Se vuelve a conectar el reactor a la línea de vacío.
Se agrega al reactor una solución que contiene 0,036 g de
etil-litio en 3 ml de benceno. En el reactor se cargan 370
5 se destila en el reactor, encima del benceno, estireno monó-
mero en una cantidad de 20 g. El contenido se enfría a la
temperatura de la mezcla de hielo seco/alcohol, v.g. entre
-65 y -78°C. El reactor se desconecta de la línea de vacío
y el contenido se deja calentar desde la temperatura de la
10 mezcla de hielo seco/alcohol. Tan pronto como el contenido
se ha fundido, se añaden 0,65 g de anisol en 4 ml de ben-
ceno y se sacude con el benceno y el estireno del reactor.
Se deja que la polimerización del estireno transcurra duran-
te 4 horas a 30°C. Después se vuelve a conectar el reactor
15 a la línea de vacío y se destilan en él 30g de butadieno. Después
de haber enfriado el contenido con nitrógeno líquido, se des-
conecta el reactor de la línea de vacío. Se deja descongelar
la mezcla y después de agitar, se deja que la polimerización
del butadieno transcurra a 30°C durante 16 horas. A continua-
20 ción se añaden 0,164 g de triclorometilsilano en 3 ml de ben-
ceno a través de una ampolla por rotura de la vasija de es-
tanqueidad. La mezcla se agita y después se deja reaccionar
durante 4 horas a 30°C. A continuación se coagula el elastó-
mero del reactor vertiendo lentamente la solución bencénica
25 en metanol que contiene una pequeña cantidad de fenil-β-naf-
tilamina para estabilizar el elastómero. Se seca el elastómero
y entonces está dispuesto para uso como resina ligante prin-
cipal.

30 En un mezclador apretado que ha sido previamente calen-
tado a 310-320°F. (154-160°C) se transforman en una banda 14,5

1 g de este elastómero de poliestireno-polibutadieno-poliestireno conteniendo alrededor de 40% en peso de poliestireno. Después se agregan al mezclador alrededor de 90 g, de un total de 100 g, de frita de cordierita vítrea. Se añaden al mezclador y se mezclan 12,5 g de un aceite de petróleo nafténico comercial, Shellflex 371 - nombre comercial de la Shell Chemical Company, U.S.A. Este aceite tiene las siguientes propiedades: peso específico (60/60°F, 15,6/15,6°C), 0,090; color (ASTM), 0,5; viscosidad (100°F, 37,8°C), 425 SUS; punto de anilina, 209°F (98,3°C) y punto de ebullición, 710°F (376,7°C). Los 10 g restantes de la frita se mezclan después sobre el molino. Cuando la mezcla es completa, en unos 20-30 minutos, la composición se lamina del mezclador y se deja enfriar.

EJEMPLO 1a

15 Se utiliza un aparato como el descrito en el Ejemplo 1, que se prepara de la misma forma. Una vez conectado de nuevo el reactor a la línea de vacío, se agrega al reactor una solución que contiene 0,036 g de etil-litio en 3 ml de benceno. Se cargan en el reactor 370 ml de benceno. A través de un dispositivo estanco alternado se destilan en el reactor, encima del benceno, 15 g de estireno monómero. El contenido se enfría a las temperaturas de la mezcla de hielo seco/alcohol, v.g. de -65 a -78°C. Se desconecta el reactor de la línea de vacío y el contenido se deja calentar desde la temperatura de la mezcla de hielo seco/acetona. Tan pronto como el contenido se ha descongelado, se añaden 0,65 g de anisol en 4 ml de benceno y se sacude con el benceno y el estireno contenidos en el reactor. Se deja que transcurra la polimerización del estireno durante 4 horas a 30°C. Después se conecta de nuevo el reactor a la línea de vacío y se destilan en él 60 g de butadieno. Des-

1 pués de haber enfriado el contenido con nitrógeno líquido, se
desconecta el reactor de la línea de vacío. Se deja desconge-
lar la mezcla y, después de agitar, se deja que la polimeri-
zación del butadieno transcurra durante 16 horas a 30°C. Se
5 enfria la mezcla a la temperatura del hielo seco/alcohol y
después de volver a conectar el reactor a la línea de vacío,
se destilan en el mismo 15 g de estireno. De nuevo se desco-
necta el reactor de la línea de vacío, se descongela y se mez-
cla su contenido y se deja que prosiga la polimerización del
10 estireno durante 4 horas a 30°C. Después se coagula el elastó-
mero del reactor vertiendo lentamente la solución bencénica
en metanol que contiene una pequeña cantidad de fenil-^β-naf-
tilamina para estabilizar al elastómero. Se seca el elastóme-
ro y entonces queda dispuesto para uso como resina ligante
15 principal.

En un mezclador apretado que ha sido previamente ca-
lentado a 300 °F (149°C), se forma una banda con 14,5 g de es-
te elastómero de poliestireno-polibutadieno-poliestireno que
contiene alrededor de 33,3 % en peso de poliestireno. Después
20 se añaden al mezclador, para estabilizar la banda, alrededor
de 10 g, de un total de 100 g, de frita de cordierita vítrea.
Se agitan 12,5 g de un aceite de petróleo parafínico comercial,
Flexon 845 - nombre comercial de Exxon Company, U.S.A. - con
50 g de la frita de cordierita. Este aceite tiene las siguien-
25 tes propiedades: peso específico (60/60°F, 15,6/15,6°C),
0,8649-0,8811; color (ASTM), 1-4; viscosidad (210°F, 99°C),
43,4-61,5 SUS; punto de anilina, 219-240°F (103,9-115,6°C),
y aromáticos en gel de sílice, 14,9-16,1 % en peso. Se agrega
al mezclador aproximadamente la mitad de la mezcla de aceite/
30 cordierita y se mezcla en su interior. A medida que disminuye
la viscosidad de la mezcla, la temperatura del mez -

1 clador se reduce a 290°F (143°C) para reducir al mínimo la
volatilización del aceite. El resto de la cordierita seca y
el resto de la mezcla de cordierita/aceite se mezclan por
adición alternativa de algunos gramos de la una y después
5 de la otra al material que se encuentra en el mezclador. Cuando
la mezcla es completa, en unos 20-30 minutos, la composición
se saca en láminas del mezclador y se deja enfriar.

Se preparan unas láminas estriadas de la mezcla por mol-
deo por compresión. La lámina obtenida en la operación de mez-
clado antes citada se forma en bandas en un mezclador a 300°F
10 (149°C) en el Ejemplo 1 y a 290°F (143°C) en el Ejemplo
1a de los antes descritos y la anchura entre cilindros se re-
duce de manera que se obtenga una lámina de 0,030" (0.76 mm)
de espesor. De la lámina de 0,030" (0,76 mm) de espesor se
15 corta una preforma de 3,5 pulgadas² (22,5 cm²), que propor-
ciona un exceso de material para el molde estriado que está sien-
do utilizado. Una prensa con un pistón de 3 5/8" (9,21 cm)
de diámetro y la mitad inferior del molde se precalientan a
250°F (121°C). Después se introduce la preforma en la mitad
20 inferior precalentada del molde durante 15 segundos. Después
se coloca sobre la preforma y la mitad inferior la mitad supe-
rior no calentada del molde. Ambas mitades del molde se cu-
bren con politetrafluoretileno. Se cierra la prensa y se apli-
ca una presión de 2000 psig (140 mg/cm²). Esta presión se man-
25 tiene durante 15 segundos. Después se afloja la presión y la
lámina estriada se saca del molde.

A continuación la lámina estriada se calienta de acuer-
do con el siguiente ciclo:

1

TABLA I

<u>Etapa</u>	<u>Temperatura, °F (°C)</u>	<u>Tiempo, horas</u>
1	160 (71,1)	4
2	260 (126,7)	4
3	400-450 (204,4-232,1)	4
4	575-600 (301-315,6)	4

5

En el caso del Ej. 1a, donde se utiliza el elastómero que contiene alrededor de 33,3 % en peso de poliestireno, el ciclo de calefacción está constituido solamente por las tres primeras etapas.

10

Después el cuerpo resultante se calcina de acuerdo con el siguiente ciclo:

TABLA II

<u>Etapa</u>	<u>Velocidad de aumento de la temperatura, °F (°C)/h</u>	<u>Intervalo de tem- peraturas, °F (°C)</u>
1	600-800 (333-444)	ambiente-2200 (1044)
2	100 (55,5)	2200-2500 (1044-1211)

15

Esto da lugar a una lámina de cordierita estriada, resistente y densa.

20

EJEMPLO 2

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 con la única diferencia de que el polímero de bloque elastomérico utilizado es un polímero de bloque comercial donde A es poliestireno y B es polibutadieno. Este polímero de bloque contiene 40 % en peso de poliestireno, es decir, Solprene 414-C. El Solprene es un nombre comercial de la Phillips Petroleum Company. Este polímero de bloque tiene un peso específico de 0,95 aproximadamente, una fluidez en estado fundido de 72 (g/10 minutos a 190°C con 21,6 kg) y una viscosidad aparente de 46.000 poises

25

30

1 a 10 segundos⁻¹, a la temperatura ambiente.

Así se obtiene una lámina de cordierita estriada, resistente y densa.

EJEMPLO 2a

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1a con la única diferencia de que el polímero de bloque elastomérico utilizado es un polímero de tres bloques comercial (ABA) con un bloque central de polibutadieno y bloques terminales de poliestireno. Este polímero de bloque contiene 30 % en peso de poliestireno, es decir, Kraton 1101. Kraton es un nombre comercial de la Shell Oil Company. Este polímero de bloque tiene un peso específico de 0,95 aproximadamente y una viscosidad intrínseca de 1,00 dl/g aproximadamente (30°C en tolueno).
10 Así se obtiene una lámina de cordierita estriada, resistente y densa.
15

EJEMPLO 3

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 a excepción de que el elastómero, el aceite y la frita se agitan primero y después se mezclan en un banbury que se ha precalentado a 350°F (176,7°C) durante 8 minutos. Después la mezcla resultante se transforma en bandas en un mezclador de dos rodillos que ha sido precalentado a 310°F (154,4°C). Después de 2 a 5 minutos de mezcla en el mezclador, la composición se lamina y se deja enfriar. Entonces está dispuesta para el moldeo por compresión y se moldea de acuerdo con los ejemplos anteriores. Así se obtiene una lámina de cordierita resistente y densa.
20
25

EJEMPLO 3a

30 Se repite el procedimiento del Ejemplo 2a a excepción de que el elastómero, el aceite y la frita se agitan primero

1 juntos y después se mezclan en un banbury que se ha precalen-
tado a 310-320°F (154,4-160,0°C) durante 15 minutos. Después
la mezcla resultante se transforma en bandas en un mezclador
de dos rodillos que ha sido precalentado a 290°F (143,3°C).
5 Al cabo de 2 a 5 minutos de mezclar en el mezclador, la com-
posición se lamina y se deja enfriar. Entonces queda lista
para el moldeo por compresión y se moldea de acuerdo con los
ejemplos anteriores. Así se obtiene una lámina de cordierita
resistente y densa.

10

EJEMPLO 4

15

Se repite el procedimiento del Ejemplo 3 con las si-
guientes diferencias: se mezclan 29,0 partes en peso del po-
límero de bloque elastomérico con 27,3 partes en peso de pa-
rafina (p.f. 130°F, 54,4°C) y 200 partes en peso de frita de
cordierita vítrea. Así se obtiene una lámina de cordierita
resistente y densa. La parafina actúa como auxiliar de trans-
formación y plastificante y permite obtener extrusiones más
lisas. También aumenta la rigidez del cuerpo crudo.

20

EJEMPLO 4a

Se repite el procedimiento del Ejemplo 3a con las mis-
mas diferencias indicadas en el Ejemplo 4, para obtener los
mismos resultados.

25

EJEMPLO 5

30

Se repite el procedimiento del Ejemplo 3 con las si-
guientes diferencias: Se moldean unas varillas de ensayo uti-
lizando una máquina de moldeo por inyección del tipo de pis-
tón. El tambor y la boquilla de la máquina de moldeo por in-
yección se precalientan y controlan a 330°F (165,6°C). Un
molde para el moldeo de dos varillas de ensayo se precalienta
a 140°F (60,0°C) y se cierra con una presión de 15.000 psi

1 (1052 kg/cm²). Se introducen en el tambor 20 g de piezas cor-
tadas de la lámina anterior y se dejan calentar durante 5 mi-
nutos. Después se inyecta el material en el molde mantenién-
dose la presión del pistón (800 psi, 56,2 kg/cm²) durante un
5 minuto. Se afloja la presión del pistón seguido del afloja-
miento de la presión de cierre del molde y las varillas de
ensayo se sacan del molde. Las varillas de ensayo se calien-
tan primero y después se calcinan utilizando los ciclos uti-
lizados para el material laminar de los ejemplos anteriores.
10 Así se obtienen unas varillas de cordierita resistentes y
densas.

EJEMPLO 5a

Se repite el procedimiento del Ejemplo 3a con las si-
guientes diferencias: se moldean unas varillas de ensayo
15 utilizando una máquina de moldeo por inyección del tipo de
pistón. El tambor y la boquilla de la máquina de moldeo por
inyección se precalientan y controlan a 320°F (160,0°C). Un
molde para el moldeo de 2 varillas de ensayo se precalienta
a 100°F (37,8°C) y se cierra con una presión de 15.000 psig
20 (1052 kg/cm² manométricos). Se introducen en el tambor 20 g
de piezas cortadas de la lámina anterior y se deja calentar
durante 5 minutos. Después el material se inyecta en el molde
manteniendo la presión del pistón (800 psi, 56,2 kg/cm²) du-
rante un minuto. Se afloja la presión del pistón seguido de
25 aflojamiento de la presión de cierre del molde y se sacan las
varillas de ensayo del molde. Las varillas de ensayo se ca-
lientan primero y después se calcinan utilizando los mismos
ciclos empleados para el material laminar de los ejemplos
anteriores. Así se obtienen unas varillas de cordierita resis-
30 tentes y densas.

1

EJEMPLO 6

5

10

15

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 con las siguientes diferencias: se prepara una lámina plana utilizando una extruidora del tipo de husillo con un orificio de 2" (5,1 cm). La mezcla de cordierita ligante se grancea y las granzas se introducen en la tolva de la extruidora. Después se traslada por la extruidora y se pasa a través de un troquel de ranura estrecha (0,020 pulgadas de espesor y 4 pulgadas de anchura, 0,508 mm de espesor y 102 mm de anchura). Las temperaturas en la extruidora son: sección de alimentación, 225°F (107,0°C), sección de transición, 320°F (160°C) y sección del troquel 340°F (171°C). Después se enfría la lámina a la temperatura ambiente y se almacena. La lámina fría es flexible y adecuada para la manipulación subsiguiente tal como hendido, rebobinado y grabado en relieve y cuando se calcina forma una lámina de cordierita resistente y densa.

EJEMPLO 6a

20

25

30

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2a con las siguientes diferencias: se prepara una lámina plana utilizando una extruidora del tipo de husillo con un orificio de 2" (5,1 cm). La mezcla de cordierita ligante se grancea y las granzas se introducen en la tolva de la extruidora. Después se transporta por la extruidora y se pasa a través de un troquel de ranura estrecha (0,020 pulgadas de espesor y 4 pulgadas de anchura, 0,508 mm de espesor y 102 mm de anchura). Las temperaturas en la extruidora son: sección de alimentación, 175°F (79,4°C), sección de transición 250°F (121,1°C) y sección del troquel, 300°F (148,9°C). La lámina se enfría después a la temperatura ambiente y se almacena.

1 La lámina fría es flexible y adecuada para la manipulación
subsiguiente tal como hendido, rebobinado y grabado a relieve y, cuando se calcina, forma una lámina de cordierita resistente y densa.

5 EJEMPLO 7

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2, a excepción de que se utiliza como elastómero un polímero de bloque comercial de poliestireno-polibutadieno-poliestireno diferente, es decir, Solprene 406. Este elastómero contiene
10 alrededor de 40 % en peso de poliestireno y tiene una viscosidad mayor que la del elastómero del Ejemplo 2. Como resultado de la mayor viscosidad del elastómero, la composición ligante tiene una viscosidad más alta y no es transformada tan fácilmente. El producto obtenido es más rígido en estado
15 crudo pero todavía da lugar a una lámina de cordierita estriada, resistente y densa, cuando se calcina.

EJEMPLO 7a

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2a, a excepción de que se utiliza como elastómero un polímero comercial
20 de tres bloques de poliestireno-polibutadieno-poliestireno diferente, es decir, Kraton 1102. Este elastómero contiene alrededor de 28 % en peso de poliestireno y tiene una viscosidad menor, es decir, una viscosidad intrínseca de 0,84 dl/g
(30°C en tolueno) que el polímero anteriormente ilustrado e
25 identificado por contener 30 % en peso de poliestireno. Como resultado de la menor viscosidad del elastómero, la composición ligante tiene una viscosidad más baja y es más fácilmente transformada. El producto obtenido no es tan rígido en estado
30 crudo pero todavía da lugar a una lámina de cordierita estriada, resistente y densa, cuando se calcina.

EJEMPLO 8

1 Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 con la di-
ferencia de que las partes en peso del elastómero, del aceite
5 y de la frita de cordierita son las siguientes: elastómero,
2,75; aceite, 22,77 y frita, 100,00. Este ejemplo ilustra
la aproximación a una cantidad mínima de elastómero y una
cantidad máxima de aceite en el ligante. El cuerpo crudo es
blando y carece de resistencia e integridad. La lámina estria-
da obtenida después de la calcinación es menos densa y de
10 menor resistencia que las producidas en los ejemplos ante-
riores.

EJEMPLO 8a

15 Se repite el procedimiento del Ejemplo 2a con la úni-
ca diferencia de que se utiliza como elastómero un polímero
de tres bloques comercial de poliestireno-poliisopreno-poli-
estireno, es decir, Kraton 1107 conteniendo alrededor del
14 % en peso de poliestireno. Cuando se mezcla con el aceite
y la frita, este elastómero da una composición de menor mó-
20 dulo pero de resistencia inferior en el estado crudo en rela-
ción con los de los ejemplos anteriores. Sin embargo, todavía
da una lámina de cordierita estriada resistente y densa des-
pués de la calcinación.

EJEMPLO 9

25 Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 con la dife-
rencia de que las partes en peso del elastómero, del aceite
y de la frita de cordierita son las siguientes: elastómero,
24,78; aceite, 2,53 y frita, 100,00. Este ejemplo ilustra la
aproximación a un contenido máximo de elastómero y mínimo de
30 aceite en el ligante. Esta composición es más rígida y más
difícil de transformar que las producidas en los ejemplos

1 anteriores.

EJEMPLO 9a

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 2a con las si-
guientes diferencias: se utiliza como elastómero un polí-
mero de tres bloques elastomérico comercial, con bloques ter-
minales de poliestireno y un centro de caucho de poli(etileno-
butileno) y conteniendo 12-14 % en peso de poliestireno, a
saber, Kraton GX-7820 y un aceite parafínico, a saber Shell-
10 flex 790 en lugar del aceite empleado en el Ejemplo 2a. Shell-
flex es un nombre comercial de la Shell Chemical Company. Es-
te cambio de aceites se hace para reducir la volatilización
que de otra forma se produciría a causa de las más altas tem-
peraturas en el mezclador que son más adecuadas para trabajar
este elastómero plastificado, es decir, alrededor de 350°F
15 (176,7°C). El cuerpo crudo es más rígido que el del Ejemplo
2a y se obtiene una dispersión peor de la carga. La lámina
estriada obtenida después de calcinar es menos densa y de
menor resistencia que las producidas en los ejemplos ante-
riores.

20

EJEMPLO 10

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2, con la di-
ferencia de que se emplea parafina (p.f. 130°F, 54,4°C) en
lugar del aceite del ligante y las partes en peso del elastóme-
ro, cera y frita son las siguientes: elastómero, 8,26; cera,
25 19,07 y frita, 100,0. Esta composición da un cuerpo crudo más
rígido, con menos tendencia a cuartearse durante la calcina-
ción y combustión.

25

EJEMPLO 10a

30 Se repite el procedimiento del Ejemplo 2a, con la di-
ferencia de que las partes en peso del elastómero, del aceite

30

1 y de la frita de cordierita son las siguientes: elastómero,
2,75, aceite, 22,77 y frita, 100,00. Este ejemplo ilustra
la aproximación a un contenido mínimo de elastómero y máximo
de aceite en el ligante. El cuerpo crudo es blando y carece
5 de resistencia e integridad. La lámina estriada obtenida
después de la calcinación es menos densa y de menor resis-
tencia que las producidas en los ejemplos anteriores.

EJEMPLO 11

10 En un mezclador apretado que ha sido precalentado a
320°F (160°C), se transforma en bandas 6,5 g de un poliesti-
reno comercial. Este poliestireno tiene un peso específico
de 1,05 aproximadamente, un punto de ablandamiento Vicat de
97°C aproximadamente y una fluidez en estado fundido del
orden de 3,5 g/10 minutos (ASTM-D123 8 Condición G). Des-
15 pués se combinan sobre el mezclador 12,39 g del elastómero
de poliestireno-polibutadieno-poliestireno del Ejemplo 2
(30 % en peso de poliestireno) con el poliestireno anterior
después de haber reducido la temperatura a 310°F (154,4°C)
durante el resto de la mezcla. Se añaden después al mezcla-
20 dor para estabilizar la banda 2 g de los 100 g de frita de
cordierita vítrea que han de ser utilizados. Se agitan 3,80 g
del aceite de petróleo parafínico del Ejemplo 2 con 50 g de
la frita de cordierita. Se añade al mezclador alrededor de la
mitad de la mezcla de aceite/cordierita y se mezcla. Después
25 se mezcla el resto de la cordierita seca y de la mezcla de
cordierita/aceite alternando unos gramos de cada una de ellas.
Cuando la mezcla es completa, en unos 20 a 25 minutos, la com-
posición se lamina del mezclador y se deja enfriar. El resto
de la transformación es igual que en el Ejemplo 2. También
30 se obtiene así un cuerpo crudo rígido pero con mayor resisten

1 cia en crudo y mejor retención de la forma durante la cal-
cinación. La capacidad de transformación de la mezcla mejora
a medida que transcurre la operación de mezclado.

EJEMPLO 11a

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 2a a excep-
ción de que las partes en peso del elastómero, aceite y frita
de cordierita son las siguientes: elastómero, 24,78; aceite,
2,53 y frita, 100,00. Este ejemplo ilustra la aproximación a
un contenido máximo de elastómero y mínimo de aceite en el
10 ligante. Esta composición es más rígida y más difícil de
transformar que las producidas en los ejemplos anteriores.

EJEMPLO 12

15 En un molino apretado que ha sido precalentado a
310°F (154,4°C) se transforman en bandas 10,67 g de caucho
natural (hoja ahumada estriada n° 1). Después se saca del
mezclador y se deja aparte. A continuación se transforma en
bandas en el mezclador a 310°F (154,4°C) 13,77 g del elastó-
mero del Ejemplo 2. Entonces se añade a la mezcla del mezcla-
dor la mitad del caucho natural. A continuación se mezclan
20 el resto de la cordierita seca y el caucho natural alternando
algunos gramos de cada uno de ellos. Cuando la mezcla es com-
pleta, en unos 20-25 minutos, la composición se lamina del
mezclador y se deja enfriar. El resto de la transformación
es igual a la del Ejemplo 2. Empleando caucho natural se obtie-
25 ne una resistencia al desgarramiento mayor en el cuerpo crudo
y un módulo menor que en el Ejemplo 2.

EJEMPLO 12a

30 Se repite el procedimiento del Ejemplo 2a, con la di-
ferencia de que se emplea parafina (p.f. 130°F, 54,4°C) en
lugar del aceite del ligante y las partes en peso del elastó-

1 mero, parafina y frita son las siguientes: elastómero, 8,26;
parafina, 19,07 y frita, 100,0. Esta composición da un cuer-
po crudo más rígido, con menos tendencia a cuartearse duran-
te la calcinación y la combustión.

5

EJEMPLO 13

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 con las si-
guientes variaciones: toda la cordierita se agrega en la pri-
mera adición y nada de ella se mezcla independientemente con
el aceite. Además, las partes en peso de elastómero, aceite
10 y cordierita son las siguientes: elastómero, 27,54; aceite,
25,30 y frita, 2,72. Así se obtiene una composición extraor-
dinariamente blanda, con tendencia a formar una pieza cerá-
mica porosa.

15

EJEMPLO 13a

En un mezclador apretado que ha sido precalentado
a 320°F (160°C), se transforman en bandas 12,7 g de un poli-
estireno comercial. Este poliestireno tiene un peso especí-
fico de 1,05 aproximadamente, un punto de ablandamiento
Vicat de unos 97°C y una fluidez en estado fundido de alrede-
20 dor de 3,5 g/10 minutos (ASTM-D123 8 Condición G). Después
se combinan con el poliestireno en el mezclador, una vez que
la temperatura se ha reducido a 310°F (154,4°C) para el resto
de la operación de mezcla, 12,39 g del elastómero de poliesti-
reno-plibutadieno-poliestireno del Ejemplo 2a (30% en peso de poliestireno).
25 Se añaden después al mezclador para estabilizar la barcha 2 g de los 100 g
de frita de cordierita vítrea que han de ser utilizados. Se
agitan 3,80 g del aceite de petróleo parafínico del Ejemplo
2a con 50 g de la frita de cordierita. Se añade al mezclador
alrededor de la mitad de la mezcla de aceite/cordierita y se
30 mezcla. Se mezclan el resto de la cordierita seca y de la mez-

1 cla de cordierita/aceite alternando algunos gramos de una
y otra. Cuando la mezcla es completa, en unos 20 a 25 minu-
tos, la composición se lamina del mezclador y se deja enfriar.
El resto del proceso es igual que en el Ejemplo 2a. También
5 se obtiene así un cuerpo crudo rígido pero con mayor resis-
tencia en crudo y mejor retención de la forma durante la
calcinación. La capacidad de transformación de la mezcla me-
jora a medida que transcurre la operación de mezclado.

EJEMPLO 14

10 Se repite el procedimiento del Ejemplo 2, con los
siguientes cambios: las partes en peso de elastómero, aceite
y frita son: elastómero, 12,39; aceite, 13,92 y frita 123,81.
A esta gran proporción de frita, el cuerpo crudo es muy rí-
gido pero muy débil y difícil de transformar.

EJEMPLO 14a

15 En un molino apretado que ha sido precalentado a
300°F (148,9°C) se transforman en bandas 10,67 g de caucho
natural (hoja ahumada estriada n° 1). Después se saca del
mezclador y se deja aparte. A continuación se transforman en
20 bandas en el mezclador a 300°F (148,9°C) 13,77 g del elastó-
mero del Ejemplo 2a. Entonces se añade a la mezcla en el mez-
clador la mitad del caucho natural. A continuación se mezclan
el resto de la cordierita seca y del caucho natural alternan-
do algunos gramos de una y otro. Cuando la mezcla es completa,
25 en unos 20-25 minutos, la composición se lamina del mezclador
y se deja enfriar. El resto de la transformación es igual que
en el Ejemplo 2a. Empleando caucho natural se obtiene una ma-
yor resistencia al desgarramiento en el cuerpo crudo y un mó-
dulo menor que en el Ejemplo 2a.

30

1

EJEMPLO 15

5

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 con las siguientes variaciones: las partes en peso de elastómero, aceite y frita son: elastómero, 13,77; aceite, 12,53 y frita, 100,00. Además, la mezcla también contiene 0,14 partes en peso de un antioxidante, a saber, 4,4'-metilen-bis(2,6-di-t-butilfenol). El uso del antioxidante da lugar a una mejor retención de la resistencia durante la operación de mezcla y a una mayor resistencia al aplastamiento durante la calcinación del ligante.

10

EJEMPLO 15a

15

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2a con los siguientes cambios: toda la cordierita se agrega en la primera adición y nada de ella se mezcla independientemente con el aceite. Además, las partes en peso de elastómero, aceite y cordierita son las siguientes: elastómero, 27,54; aceite, 25,30 y frita, 2,72. Así se obtiene una composición extraordinariamente blanda con tendencia a formar una pieza cerámica porosa.

20

EJEMPLO 16

25

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 con los siguientes cambios: las proporciones en peso de los ingredientes del ligante y de la frita son: elastómero, 13,77; aceite 11,39; frita, 100,00 y acetilricinoleato de metilo, un auxiliar de transformación, 1,36. El uso del auxiliar de transformación da lugar a una mejor transformabilidad durante el calandrado y la extrusión.

30

EJEMPLO 16a

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2a con los siguientes cambios: las partes en peso de elastómero, aceite

1 y frita son: elastómero, 12,39; aceite, 13,92 y frita, 123,81. A esta gran proporción de frita, el cuerpo crudo es muy rígido pero muy débil y difícil de transformar.

EJEMPLO 17

5 Empleado el elastómero y el aceite del Ejemplo 2, cera, un antioxidante y β -alúmina en partículas, se producen por moldeo por extrusión tubos de β -alúmina modificados, sinterizados. La composición mezclada para moldeo es la siguiente:

10 TABLA I

<u>Material</u>	<u>Partes en peso</u>
Elastómero del Ejemplo 2	4,7
Aceite del Ejemplo 2	3,2
Parafina (p.f. 135°F, 57,2°C)	3,5
15 Antioxidante, poli-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinoleína	0,5
β -alúmina modificada con litio, en polvo (9,0 % Na, 0,8 % Li_2O y 90,2 % Al_2O_3)	50,0
Poliestireno	1,0
20 Resina de poliindeno	1,0

Los materiales antes citados se mezclan a 310°F (154°C) en un mezclador de dos rodillos. Después de extruir en forma de tubos utilizando una temperatura de la boquilla de 310°F (154°C) con una temperatura del tambor de 340°F (171°C), los tubos se calcinan y se sinterizan utilizando el siguiente programa:

1

TABLA II

<u>Etapa</u>	<u>Velocidad de aumento temperatura, °C/hora</u>	<u>Intervalo de temperatura, °C</u>
1	50	100-700
2	se mantiene durante 15 horas	700
3	se enfría a la temperatura ambiente a lo largo de 3 horas	

5

10

15

Cada uno de estos tubos se coloca en un tubo de platino que se cierra mecánicamente. La muestra cerrada se introduce después en un horno. El horno se calienta a 1100°C durante 15 horas. Desde 1100°C el horno se calienta hasta 1570°C a lo largo de 4 horas y 45 minutos, después se mantiene a esa temperatura durante 15 minutos y a continuación se enfría a 1420°C a lo largo de 15 minutos. La muestra se mantiene a 1420°C durante 8 horas y después se enfría a 360°C a lo largo de 7 horas, en cuyo momento la muestra se deja enfriar a la temperatura ambiente al aire.

EJEMPLO 17a

20

25

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 con los siguientes cambios: las partes en peso de elastómero, aceite y frita son: elastómero, 13,77; aceite, 12,53 y frita, 100,00. Además, la mezcla también contiene 0,14 partes en peso de un antioxidante, a saber, 4,4'-metilen-bis(2,6-di-t-butilfenol). El uso del antioxidante da lugar a una mejor retención de la resistencia durante la mezcla y a una mayor resistencia al aplastamiento durante la calcinación del ligante.

EJEMPLO 18

30

Se repiten los procedimientos de los ejemplos anteriores con la única diferencia de que la cordierita se sustituye por alúmina en partículas y la sinterización se realiza a temperaturas de 1600-1700°C.

1

EJEMPLO 18a

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 con los siguientes cambios: las proporciones en peso de los ingredientes del ligante y de la frita son: elastómero, 13,77; aceite, 11,39; frita, 100,00 y acetilricinoleato de metilo, un auxiliar de transformación, 1,36. El uso del auxiliar de transformación da lugar a una mejor transformabilidad durante el calandrado y la extrusión.

5

EJEMPLO 19

Se repiten los procedimientos de los ejemplos anteriores con la única diferencia de que la cordierita se sustituye por carburo de silicio en partículas y la sinterización se realiza a temperaturas de 2000-2200°C.

10

EJEMPLO 19a

Empleando el elastómero y el aceite del Ejemplo 2a, cera, un antioxidante y β -alúmina en partículas, se moldean por extrusión unos tubos de β -alúmina modificada, sinterizada. La composición mezclada para moldeo es la siguiente:

15

TABLA Ia

20

<u>Material</u>	<u>Partes en peso</u>
Elastómero del Ejemplo 2a	4,7
Aceite del Ejemplo 2	3,2
Parafina (p.f. 135°F, 57,2°C)	3,5
Antioxidante, poli-1,2-dihidro-2,4,2-trimetilquinoleína	0,5
β -alúmina modificada con litio, en polvo (9,0 % Na, 0,8 % Li ₂ O y 90,2 % Al ₂ O ₃)	50,0

25

Los materiales citados se mezclan a 310°F (154°C) en un mezclador de dos rodillos. Después de extruir en forma de tubos utilizando una temperatura de la boquilla de 310°F (154°C) con una temperatura del tambor de 340°F (171°C), los

30

1 tubos se calcinan y se sinterizan utilizando el siguiente programa:

TABLA IIa

5

<u>Etapa</u>	<u>Velocidad de aumento de la temperatura, °C/hora</u>	<u>Intervalo de temperatura, °C</u>
1.	50	100-700
2	se mantiene durante 15 horas	700
3	se enfría a la temperatura ambiente a lo largo de 3 horas	

10 Cada uno de los tubos se coloca en un tubo de platino que se cierra mecánicamente. La muestra cerrada se introduce después en un horno. El horno se calienta a 1100°C durante 15 horas. Desde 1100°C, el horno se calienta hasta 1570°C a lo largo de 4 horas y 45 minutos, se mantiene a esta temperatura durante 15 minutos y después se enfría a 1420°C durante 15 minutos. La muestra se mantiene a 1420°C durante 8 horas y después se enfría a 360°C durante 7 horas, en cuyo momento la muestra se deja enfriar a la temperatura ambiente al aire.

20 EJEMPLO 20

Se repiten los procedimientos de los ejemplos anteriores, a excepción de que la cordierita se sustituye por aluminio en partículas y la sinterización se realiza a temperaturas de 550-650°C.

25 EJEMPLO 20a

Se repiten los procedimientos de los Ejemplos a anteriores, con la única diferencia de que la cordierita se sustituye por alúmina en partículas y la sinterización se realiza a temperaturas de 1600-1700°C.

30 EJEMPLO 21

Se repiten los procedimientos de los ejemplos ante-

1 riores a excepción de que la cordierita se sustituye por
acero inoxidable en partículas y la sinterización se realiza
a temperaturas de 1400-1500°C.

EJEMPLO 21a

5 Se repiten los procedimientos de los ejemplos a ante-
riores, con la única diferencia de que la cordierita se sus-
tituye por carburo de silicio en partículas y la sinteriza-
ción se realiza a temperaturas de 2000-2200°C.

EJEMPLO 22a

10 Se repiten los procedimientos de los ejemplos a ante-
riores, a excepción de que la cordierita se sustituye por
aluminio en partículas y la sinterización se realiza a tempe-
raturas de 550-650°C.

EJEMPLO 23a

15 Se repiten los procedimientos de los ejemplos a ante-
riores, a excepción de que la cordierita se sustituye por
acero inoxidable en partículas y la sinterización se lleva
a cabo a temperaturas de 1400-1500°C.

20 Los ejemplos precedentes son simplemente ilustrativos
de la práctica de esta invención y los expertos en la técni-
ca observarán fácilmente que pueden introducirse modificacio-
nes y variaciones en estos ejemplos sin apartarse de los lím-
tes de esta invención establecidos en las reivindicaciones
del apéndice.

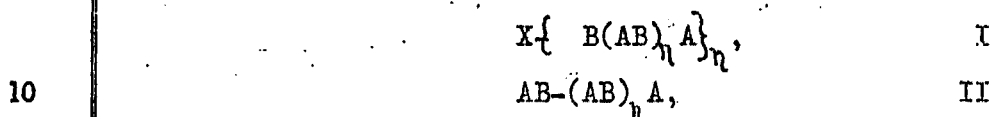
25 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

30 1. Un método de fabricación de piezas moldeadas
sinterizables de partículas sinterizables, que consiste
en mezclar alrededor de 30 a 70 % en volumen de partícu-

1 las sólidas sinterizables con alrededor de 70 a 30 % en
volumen de un ligante sacrificial orgánico constituido por
una mezcla íntima de alrededor de 10 a 90 partes en peso
de un material resinoso y alrededor de 90 a 10 partes en
5 peso de un plastificante de dicho material resinoso, don-
de

(1) dicho material resinoso es un polímero de bloque de
fórmulas estructurales:



donde n es 0 o un número entero positivo, n' es un nú-
mero entero positivo mayor de 2, A es un polímero li-
neal o ramificado que es vítreo o cristalino a 20-25°C
y tiene un punto de ablandamiento comprendido aproxi-
15 madamente entre 80°C y 250°C y B es un polímero de
composición química diferente de la de A, que se com-
porta como un elastómero a temperaturas comprendidas
entre 5°C por debajo y unos 120°C por encima del pun-
to de ablandamiento de A en el caso del polímero de
20 fórmula I y a temperaturas comprendidas entre unos
15°C por debajo y unos 100°C por encima del punto de
ablandamiento de A en el caso del polímero de fórmula
II y

(2) dicho plastificante está seleccionado entre el grupo
25 formado por:

(a) un aceite del que por lo menos el 75 % en peso
hierva entre unos 550°F (287°C) y unos 1038°F
(558°C), tiene una viscosidad a 210°F (98,9°C)

comprendida aproximadamente entre 30 y 220 Segun-
30 dos Universales Saybolt y un punto de anilina com-

1 prendido aproximadamente entre 170°F (76,8°C) y
255°F (123,9°C),

5 (b) una cera que funde a una temperatura comprendida
aproximadamente entre 130°F (54,4°C) y 170°F
(76,8°C), de la que por lo menos el 75 % en peso
hierve a temperaturas comprendidas aproximadamen-
te entre 600 y 900°F (316 y 482°C) y

(c) un aceite de acuerdo con (a) y una cera de acuerdo
con (b),

10 y donde, en el caso del polímero de bloque de fórmula I,
de 0 a 49-50 % en peso de dicho polímero de bloque es sus-
tituido por un polímero que cumple las limitaciones del polímero A
en dicha fórmula estructural y de 0 a 49-50% en peso de dicho políme-
ro de bloque sustituido por un polímero que cumple las limitaciones
15 del polímero B en dicha fórmula estructural, constituyendo la suma de
dichas sustituciones del polímero de bloque menos del 50% del peso de
dicho polímero de bloque, y donde, en el caso del polímero
de bloque de fórmula II, de 0 a 49-50 % en peso de dicho
polímero de bloque es sustituido por un polímero elastomé-
rico que cumple las limitaciones del polímero A en dicha
20 fórmula estructural y de 0 a 49-50 % en peso de dicho po-
límero de bloque es sustituido por un polímero que cumple
las limitaciones del polímero B en dicha fórmula estructu-
ral, a excepción de que B en dicho polímero elastomérico
se comporta como un elástomero a temperaturas comprendidas
25 aproximadamente entre 5°C por debajo y 90°C por encima del
punto de ablandamiento de A de dicho polímero de bloque,
constituyendo la suma de dichas sustituciones del polímero
de bloque menos del 50 % del peso de dicho polímero de blo-
que; moldear la mezcla resultante, expulsar el ligante sa-
30 crificial de dicha mezcla mediante la acción del calor y

1 sinterizar las partículas sólidas de dicha mezcla.

2. Un método según la reivindicación 1, donde B
en el polímero de bloque de fórmula estructural I se com-
porta como un elastómero a temperaturas comprendidas apro-
ximadamente entre 5°C por debajo y 70°C por encima del pun-
to de ablandamiento de A de dicho polímero de bloque y B
en el polímero de bloque de fórmula II se comporta como un
elastómero a temperaturas comprendidas aproximadamente en-
tre 15°C por debajo y 70°C por encima del punto de ablan-
damiento de A en dicho polímero de bloque.

3. Un método según la reivindicación 1, donde ade-
más en el caso del polímero de bloque de fórmula I, de 0 a
49-50 % en peso de dicho polímero de bloque se sustituye
por un polímero elastomérico de fórmula estructural AB-
15 (AB) _{η} -A, donde η es 0 o un número entero positivo y A y B
tienen las mismas limitaciones que A y B de dicho polímero
de bloque, a excepción de que B del polímero elastomérico
se comporta como un elastómero a una temperatura compren-
dida entre unos 5°C por debajo y unos 100°C por encima del
20 punto de ablandamiento de A de dicho polímero de bloque, y
donde además, en el caso del polímero de bloque de fórmula
II, de 0 a 49-50 % en peso de dicho polímero de bloque se
sustituye por un polímero elastomérico de fórmula estruc-
25 tural X{ B(AB) _{η} A } _{η'} , donde η es 0 o un número entero po-
sitivo, η' es un número entero positivo mayor de 2, A y B
tienen las mismas limitaciones que A y B en dicho políme-
ro de bloque.

4. Un método según la reivindicación 3, donde B
en el polímero elastomérico se comporta como un elastómero
a temperaturas comprendidas entre unos 5°C por debajo y

1 unos 70°C por encima del punto de ablandamiento de dicho polímero de bloque.

5 5. Un método según la reivindicación 3, donde de 0,1 a 30 % en peso de dicho polímero de bloque se sustituye por una cantidad equivalente de dicho polímero que cumple las limitaciones del polímero A.

10 6. Un método según la reivindicación 3, donde de 0,1 a 30 % en peso de dicho polímero de bloque se sustituye por una cantidad equivalente de dicho polímero que cumple las limitaciones del polímero B.

15 7. Un método según la reivindicación 3, donde en el caso del polímero de bloque de fórmula estructural I, de 0,1 a 40,0 % del peso de dicho polímero de bloque se sustituye por una cantidad equivalente de dicho polímero de fórmula estructural $AB-(AB)_n A$ y, en el caso del polímero de fórmula estructural II, de 0,1 a 40,0 % en peso de dicho polímero de bloque se sustituye por una cantidad equivalente de dicho polímero de fórmula $X \left\{ B(AB)_n A \right\}_n$.

20 8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN METODO DE FABRICACION DE PIEZAS MOLDEADAS SINTERIZABLES DE PARTICULAS SINTERIZABLES.

