

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) BR 10 2013 008311-9 A2



* B R 1 0 2 0 1 3 0 0 8 3 1 1 A 2 *

(22) Data de Depósito: 05/04/2013

(43) Data da Publicação: 23/06/2015
(RPI 2320)

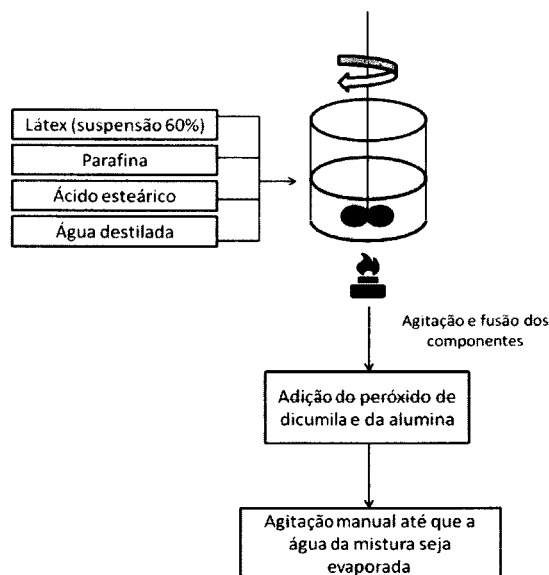
(54) **Título:** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE LIGANTE "BINDER" BASEADO EM POLI (ISOPRENO) UTILIZADO NA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI) E USO

(51) **Int.CI.:** B29C45/00; B29C45/77; C08L7/02

(73) **Titular(es):** Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(72) **Inventor(es):** Camila Ferreira Escobar, Luis Alberto dos Santos, Vania Caldas de Sousa

(57) **Resumo:** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE LIGANTE "BINDER" BASEADO EM POLI (ISOPRENO) UTILIZADO NA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI). A presente invenção descreve o um sistema ligante "binder", para o processo de moldagem de pós por injeção (MPI), baseado em poli (Isopreno). Trata-se de um material com excelentes propriedades entre materiais poliméricos, gerando uma matéria-prima única, com ótima processabilidade e obtida a partir de fontes renováveis.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE LIGANTE "BINDER" BASEADO EM POLI (ISOPRENO) UTILIZADO NA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI) E USO

Campo da Invenção

5 A presente invenção descreve o um sistema ligante "binder", para o processo de moldagem de pós por injeção (MPI), baseado em Poli (Isopreno). Trata-se de um material com excelentes propriedades entre materiais poliméricos, gerando uma matéria-prima única, com ótima processabilidade e obtida a partir de fontes renováveis.

Antecedentes da Invenção

10 Atualmente são utilizados ligantes primários a base de polímeros oriundos do petróleo, um recurso natural não renovável. O poli (isopreno), diferentemente dos polímeros empregados como primários na composição dos ligantes, é obtido a partir da seiva leitosa (látex) da árvore *hevea brasiliensis* e sua demanda depende principalmente do plantio desta árvore e de técnicas de
15 extração do látex da seringueira. Além de não ser derivado do petróleo, o poli (isopreno) possui propriedades interessantes comparado com outros polímeros primários, como elasticidade, plasticidade e resistência ao desgaste, o que facilita o manuseio das peças injetadas.

20 Há diversos ligantes estudados e comercialmente disponíveis, que utilizam ligantes a base de polietilenos (PE), polipropileno (PP), ceras (parafínicas, de carnaúba, etc.), polimetilmetacrilato (PMMA), poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] (EVA), poli (etilenoglicol) (PEG), poli (butirol de vinila) (PVB), polioximetileno (POM), entre outros, porém não foi encontrado o uso de
25 ligantes a base de poli (isopreno) para o processo de moldagem de pós por injeção doravante denominado de MPI, sendo inédita sua aplicação neste processo.

Foram encontradas no estado da técnica patentes referentes ao desenvolvimento de ligantes para o processo MPI:

30 • US 5.380.179 A (Binder System for use in the Injection Molding of

Sinterable Powders and Molding Compound Containing the Binder System, 1995): ligante composto por um copolímero de olefinas com massa molecular acima de 2000 que contém, no mínimo, um grupo epóxi na molécula. Este copolímero é composto por moléculas que constituem polímeros termoplásticos (olefinas) e termorrígidos (epóxi);

• US 6.008.281 (Powder and Binder System for Use in Metal and Ceramic Powder Injection Molding, 1999): ligante a base de polietileno (PE), polipropileno (PP), como polímeros primários a fim de promover resistência mecânica à peça a verde e álcool polivinílico (PVOH) como polímero secundário, para melhorar as propriedades reológicas da mistura;

• US 6.051.184 (Metal Powder Injection Moldable Composition, and Injection Molding and Sintering Method Using Such Composition, 2000): ligante a base de polioximetileno (POM), polipropileno (PP) e compostos orgânicos tais como ácidos graxos de ésteres amidas, ftalatos, ceras e poliglicol;

• US 4.898.902 (Binder Composition for Injection Molding, 1990): Ligante composto por polioximetileno/polioxipropileno;

• US 5.135.977 (Injection molding composition, 1992): Desenvolvimento de uma mistura para o processo de MPI de alumina composta por polietileno de baixa densidade, parafina e éster bórico;

• US 5.332.537 (Method and binder for use in injection molding, 1994): Ligante heterogêneo, em que o componente primário é solúvel em água (polietilenoglicol) e o secundário insolúvel (polivinil butiral - PVB);

• US 5.627.258 (Binder system for use in the metal powder and powder injection molding and debinding method by the use of the same, 1997): Ligante composto por amida e/ou amina solúvel em água e resina poliamida.

Mudanças químicas nas partículas inorgânicas, com a inserção de grupos silanos na superfície destas partículas para aumentar sua dispersão no ligante, assim possibilitando a obtenção de misturas com maior teor de partículas inorgânicas foi patenteada (US 5.541.249 A, Injection Moldable Ceramic and Metallic Compositions and Method of Preparing the Same, 1996). O recobrimento de partículas para o processo MPI é relatado nas patentes US

5.641.920 (Powder and Binder System for Use in Powder Molding, 1997) e BR0504392-1 A (Carga de Alimentação Microestruturada para Moldagem de Pós por Injeção e o Processo de Fabricação da Mesma, 2007). A primeira consiste no recobrimento de aditivos e visa melhorar a sinterização de pós com diferentes formatos e distribuição de tamanho, bem como aumentar a compatibilidade com o ligante e a segunda no encapsulamento individual das partículas pelo ligante através do método aerossol.

Ressaltamos que nenhum dos documentos de patente acima utiliza o látex na composição.

• US5421853 (A) e JP8143905 (A) (High performance binder/molder compounds for making precision metal part by powder injection molding, 1995 e 1996): A presente patente relata o invento de um ligante para o processo de moldagem por injeção de pós metálicos, que consiste em um polímero primário, este pode ser polipropileno (PP) ou polietileno (PE) e como secundário Poli(metilmetacrilato) ou poliestireno (PS) e um copolímero em bloco de estireno e etileno, polipropileno, isopreno ou análogo. A diferença consiste na formulação do ligante, nas duas patentes citadas o ligante utiliza o isopreno como copolímero e, além disto, não é utilizado como polímero primário, como no caso da patente solicitada.

• JP2003113285 (A) (Composition for injection molding, 2003): Foi desenvolvida uma formulação de copolímero de hidrocarboneto vinil aromático, isopreno e 1,3-butadieno, que contém propriedades de resistência ao impacto e transparência após processamento por moldagem por injeção, portanto não se trata de um ligante para o processo Powder Injection Molding (PIM).

• CN1640903 (A) (Phenylethylene-isoprene/butadiene-phenylethylene ternary block copolymer and its preparation method, 2005): Foi desenvolvido nesta patente um copolímero ternário de butadieno, estireno e isopreno que pode ser processado via moldagem por injeção. Não se trata de um ligante para o processo PIM.

• JP2007063392 (A) (Resin composition for liner material usable for

injection molding of metal-pp cap, and metal-pp cap with liner, 2007): A patente existente não se refere ao processo PIM (Powder Injection Molding) e sim no desenvolvimento de uma resina para revestimento de peças metálicas (metal-pp cap).

- 5 • JP2007145957 (A) (Thermoplastic resin composition for flexible molding material and injection molded article, 2007): Foi desenvolvido um ligante contendo uma resina acrílica e um elastômero, em que o isopreno está na forma de copolímero estireno-isopreno-estireno. Na patente solicitada o monômero (unidade molecular, a ligação química entre estes formará o
- 10 polímero) isopreno não está ligado a outros monômeros, como no caso do copolímero citado na patente JP2007145957, em que cada monômero de isopreno está ligado a dois monômeros de estireno.

Sumário da Invenção

Em um aspecto, a presente invenção descreve um novo ligante baseado

15 em poli (isopreno) (látex), polímero primário que promove a resistência mecânica, utilizado na moldagem de pós por injeção. Os polímeros utilizados na composição do ligante são oriundos de fontes renováveis e economicamente viáveis, principalmente pelo baixo custo e disponibilidade. Este ligante proporciona, ainda, à peça moldada flexibilidade, devido à

20 presença do poliisopreno (látex), o que não ocorre com os ligantes comerciais. Parte do ligante é também constituído por materiais que podem ser recuperados no processo (parafina, ácido esteárico), uma vez que eles podem ser removidos termicamente (aquecimento) das peças injetadas e retornarem ao processo. Esta reutilização também é possível em alguns sistemas

25 comerciais. Outra vantagem do sistema ligante é sua facilidade de mistura aos pós, pois se trata de um sistema que pode ser misturado via úmida, utilizando a emulsão (látex) aquecida para mistura de ceras e parafinas, que se fundem e misturam ao látex, e o pó que se dispersa no meio líquido. Com esta facilidade de mistura, pode ser dispensado o uso de misturadores e extrusoras para o

processo de obtenção do *feedstock* (ligante + pó utilizado como material alimentador da injetora).

O presente invento pode ser aplicado em indústrias que utilizam o processo MPI para fabricação de componentes cerâmicos, metálicos ou compostos intermetálicos, bem como na substituição de processos de fabricação como metalurgia do pó convencional, usinagem, prensagem, colagem, enfim processos que fabriquem grandes quantidades de componentes com geometria complexa e alta precisão dimensional.

É um objeto da presente invenção o processo de obtenção de ligante (binder) para o processo de moldagem de pós por injeção (MPI) baseado em Poli (isopreno).

Em uma realização preferencial os componentes do ligante são os abaixo descritos, contudo não se limitando aos mesmos:

- a) pó metálico e/ou cerâmico;
- b) poli (isopreno);
- c) parafina;
- d) ácido esteárico;
- e) agente de vulcanização.

Em uma realização preferencial, parte do ligante é constituído por materiais que podem ser recuperados no processo (parafina, ácido esteárico), uma vez que eles podem ser removidos termicamente (aquecimento) das peças injetadas e retornarem ao processo.

Em outra realização preferencial, a remoção do ligante pode ser realizada por decomposição térmica em forno somente ou pelo método de leito em pó, no qual os materiais injetados são colocados no interior de uma camada de pó (cerâmico ou metálico) seguido de decomposição térmica posterior para remover o ligante não extraído durante a primeira etapa.

Em outra realização preferencial, alternativamente, pode ser feita a remoção catalítica do ligante ou remoção por solventes, seguida de sinterização das peças a alta temperatura, para densificação e aquisição de resistência mecânica.

É, adicionalmente, um objeto da presente invenção o uso do ligante (binder) na fabricação de componentes cerâmicos, metálicos ou compostos intermetálicos, bem como na substituição de processos de fabricação como a metalurgia do pó convencional, usinagem, prensagem, colagem, e processos que fabricam grandes quantidades de componentes com geometria complexa e alta precisão dimensional.

Descrição das Figuras

Figura 1 - Processo de mistura dos componentes

Figura 2 – Peça a “verde” (pós injeção)

10 Figura 3 – Peça sinterizada

Descrição Detalhada da Invenção

Foi desenvolvido um novo sistema ligante (ou ligante apenas) para o processo de moldagem de pós por injeção (MPI). Estes pós podem ser cerâmicos, metálicos e/ou compostos intermetálicos e contém o Poli (isopreno) – IR como polímero primário, isto é, o polímero que irá promover resistência mecânica apropriada à peça moldada, evitando assim sua desintegração até a finalização da etapa de remoção do ligante.

O ligante (chamando de “*binder*” na língua inglesa) é formado basicamente por compostos orgânicos, geralmente sólido, constituído usualmente de polímeros, ceras, óleo e lubrificantes que tem como objetivo envolver cada partícula do pó durante a etapa de injeção, produzindo uma massa que apresente comportamento plástico a alta temperatura, atuando como um veículo temporário que serve para compactar o pó cerâmico e/ou metálico no molde e promover fluidez durante o processo de injeção. O ligante também tem a função de garantir a integridade física da peça em seu manuseio, que ocorre antes da etapa de sinterização (queima e densificação do material conformado) e é removido totalmente da peça injetada antes de seu início.

O poli (isopreno) é um polímero obtido através de fontes naturais e de baixo custo (látex), uma vantagem em relação aos polímeros atualmente

empregados neste processo, que são polímeros termoplásticos ou termorrígidos, geralmente derivados do petróleo ou sintetizados.

Os componentes do ligante são:

- pó metálico e/ou cerâmico;
- poli (isopreno);
- parafina;
- ácido esteárico;
- agente de vulcanização.

A obtenção do ligante é realizada pela mistura entre seus componentes, por via úmida, uma vez que se utiliza o poli(isopreno) em emulsão (látex). Para incorporação da parafina e ácido esteárico, o látex é aquecido. Após, o ligante é posto em estufa para secagem.

Pode-se adicionar mais que 70% em volume de pó (este teor dependerá da natureza química do pó, formato, tamanho e distribuição de tamanho de partícula), valor elevado se comparado com os ligantes existentes reportados em literatura.

O ligante consiste na mistura de Látex (natural centrifugado 60%), parafina, ácido esteárico (95%) e agente de vulcanização (enxofre ou peróxidos orgânicos). A função de cada componente do ligante está descrita no quadro 1.

O percentual médio de cada componente da mistura está descrito na tabela 1.

Componente	Função
Latex (L)	Polímero primário
Parafina (P)	Polímero secundário
Ácido esteárico (AE)	Lubrificante e surfactante
Peróxido de dicumila (PD)	Agente de vulcanização

Quadro 1: Componentes do ligante

Tabela 1: Concentração dos componentes do ligante

Componente	Concentração (% massa)
Látex	30-75
Parafina	25-70
Agente de vulcanização	4-7

Ácido esteárico	5-12
-----------------	------

A preparação das composições pode ser realizada através da mistura, sob agitação e aquecimento (figura 1), dos polímeros látex e parafina, ácido esteárico e água destilada. Após toda a parafina e o ácido esteárico fundirem adiciona-se peróxido de dicumila e então, após homogeneização completa, 5 verte-se a alumina. As misturas podem ser agitadas manualmente ou qualquer outro processo de mistura até a remoção de quase ou toda a água contida na nesta.

Os parâmetros da etapa de moldagem por injeção foram selecionados a partir do comportamento térmico de reticulação do poli isopreno. O tempo de 10 cura do poli isopreno é dependente da temperatura de reticulação e esta relação não é linear, portanto quanto maior a temperatura menor será o tempo necessário para início do processo de cura. O percentual de parafina contida na mistura injetável também tem influência na temperatura de injeção (temperatura do cilindro). A partir desses fatores, a temperatura do cilindro 15 deverá ser alta o suficiente para haver fluidez na mistura injetável, porém não poderá ser igual ou maior do que a temperatura de início do processo de vulcanização, a fim de evitar o preenchimento incompleto do molde. É esperado que o início do processo de cura ocorresse após o preenchimento do molde, quando a peça estiver no molde. Então a faixa de temperatura utilizada 20 no molde deverá estar acima da temperatura de início do processo de cura. A tabela 2 mostra os valores típicos dos parâmetros que podem ser empregados na etapa de moldagem por injeção.

Tabela 2: Parâmetros utilizados na etapa de moldagem por injeção.

Temperatura do cilindro (°C)	70-110
Temperatura do molde(°C)	150-180
Tempo de injeção (s)	30-120
Velocidade de injeção (mm/min)	50
Pressão de injeção (bar)	100-600
Pressão de recalque (bar)	50-450

A remoção do ligante pode ser realizada por decomposição térmica em forno somente ou pelo método de leito em pó, onde os materiais injetados são colocados no interior de uma camada de pó (cerâmico ou metálico) seguido de decomposição térmica posterior para remover o ligante não extraído durante a primeira etapa. Alternativamente, pode ser feita a remoção catalítica do ligante (normalmente agentes oxidantes em câmara a alta temperatura) ou remoção por solventes do ligante (imersão das peças em solvente adequado), seguida de sinterização das peças a alta temperatura, para densificação e aquisição de resistência mecânica.

Para permitir uma melhor compreensão da presente invenção e demonstrar claramente os avanços técnicos obtidos, são apresentados abaixo exemplos, não limitantes, de possíveis execuções da presente invenção descrita.

Exemplo

Foi produzida uma peça em alumina, usando-se 70% em volume de pó, relação entre poli (isopreno) e cera de 1:1, 11,1% em massa de ácido esteárico e 5% da massa total de ligante de peróxido de dicumila (agente de vulcanização). O componente foi injetado em uma injetora de bancada (Haake II, Thermo Scientific). Os parâmetros de injeção utilizados são descritos na tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros do processo de moldagem por injeção

Pressão de injeção (bar)	Pressão de recalque (bar)	Temperatura do cilindro (°C)	Temperatura do molde (°C)	Tempo de injeção (s)	Tempo de recalque (s)
200	140	70	150	30	10

O ligante foi extraído termicamente, com taxa de aquecimento de 0,2°C/min até 300°C e tempo de permanência nesta temperatura de 10 min. Após, a peça foi sinterizada a taxa de 10°C/min até a temperatura de 1650°C e tempo de permanência de 60 min. A peça a verde e sinterizada são apresentadas na figura 1.

O ligante apresentou ótima processabilidade, apresentando baixa viscosidade, propriedade desejada no processo de moldagem por injeção. As

peças injetadas apresentaram boa resistência mecânica a verde e flexibilidade da peça, permitindo o manuseio nas etapas posteriores.

Reivindicações

1. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE LIGANTE "BINDER" BASEADO EM POLI (ISOPRENO) UTILIZADO NA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI) **caracterizado** por um sistema que pode ser misturado via úmida, utilizando a emulsão (látex) aquecida para mistura de ceras e parafinas, que se fundem e misturam ao látex, e o pó que se dispersa no meio líquido.
2. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE LIGANTE "BINDER" BASEADO EM POLI (ISOPRENO) UTILIZADO NA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI) de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelos componentes do ligante compreenderem:
 - a) Pó metálico e/ou cerâmico;
 - b) Poli (isopreno);
 - c) Parafina;
 - d) Ácido esteárico;
 - e) Agente de vulcanização.
3. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE LIGANTE "BINDER" BASEADO EM POLI (ISOPRENO) UTILIZADO NA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI) de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelos parâmetros utilizados na etapa de moldagem por injeção compreenderem:
 - I) temperatura do cilindro de 70-110 °C;
 - II) temperatura do molde de 150-180 °C;
 - III) tempo de injeção de no mínimo 30-120s
 - IV) pressão de injeção 100-600 bar;
 - V) pressão de recalque 50-450 bar.
4. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE LIGANTE "BINDER" BASEADO EM POLI (ISOPRENO) UTILIZADO NA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI) de acordo

com a reivindicação 2, **caracterizado** pelos componentes c) e d) do ligante poderem ser recuperados no processo através da remoção térmica dos mesmos.

5. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE LIGANTE “BINDER” BASEADO EM POLI (ISOPRENO) UTILIZADO NA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI) de acordo com as reivindicações 1-4, **caracterizado** pela remoção do ligante poder ser realizada por decomposição térmica em forno somente ou pelo método de leito em pó, no qual os materiais injetados são colocados no interior de uma camada de pó (cerâmico ou metálico) seguido de decomposição térmica posterior para remover o ligante não extraído durante a primeira etapa.
6. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE LIGANTE “BINDER” BASEADO EM POLI (ISOPRENO) UTILIZADO NA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI) de acordo com as reivindicações 1-5, **caracterizado** por em outra realização preferencial, alternativamente, pode ser feita a remoção catalítica do ligante ou remoção por solventes, seguida de sinterização das peças a alta temperatura, para densificação e aquisição de resistência mecânica.
7. USO DO LIGANTE “BINDER **caracterizado** por ser para a fabricação de componentes cerâmicos, metálicos ou compostos intermetálicos.
8. USO DO LIGANTE “BINDER **caracterizado** por ser usado na substituição de processos de fabricação como a metalurgia do pó convencional, usinagem, prensagem, colagem, e processos que fabricam grandes quantidades de componentes com geometria complexa e alta precisão dimensional.

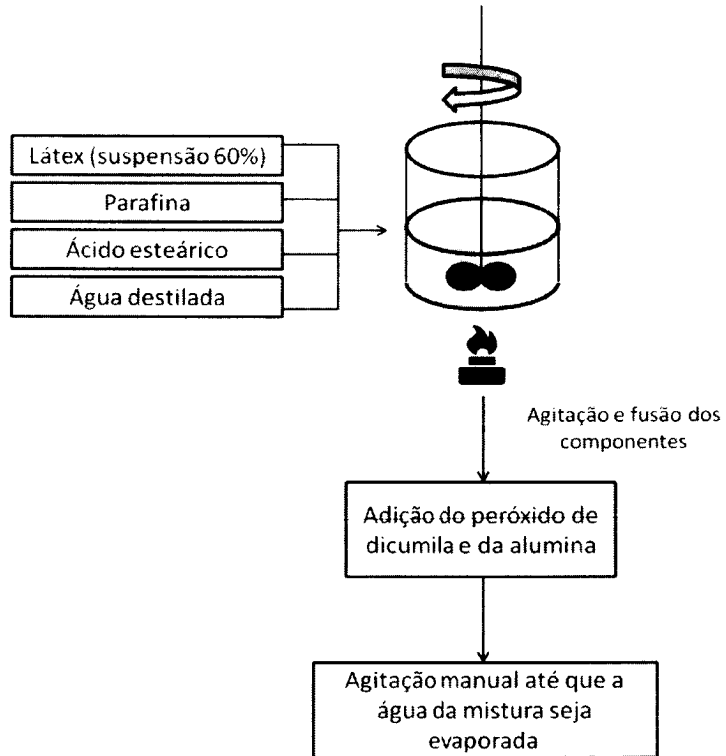
Figuras

Figura 1

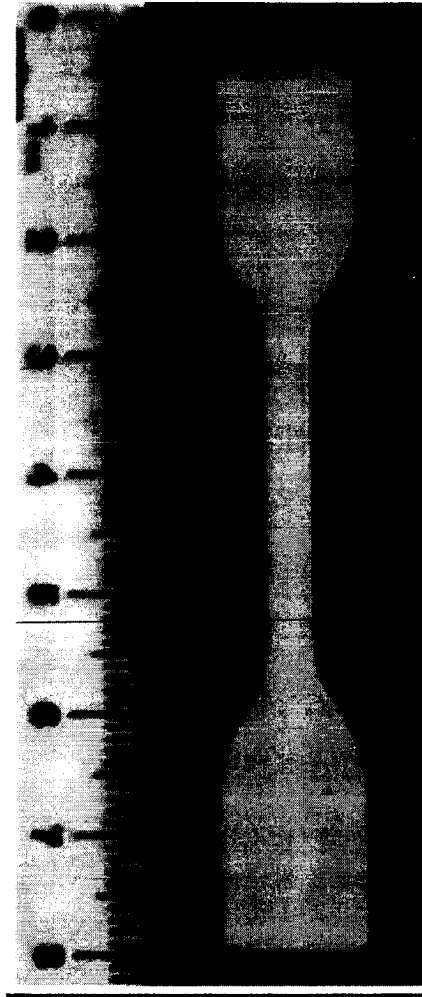


Figura 2



Figura 3

Resumo

**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE LIGANTE "BINDER" BASEADO EM POLI
(ISOPRENO) UTILIZADO NA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI)**

A presente invenção descreve o um sistema ligante "binder", para o processo de moldagem de pós por injeção (MPI), baseado em Poli (Isopreno). Trata-se de um material com excelentes propriedades entre materiais poliméricos, gerando uma matéria-prima única, com ótima processabilidade e obtida a partir de fontes renováveis.