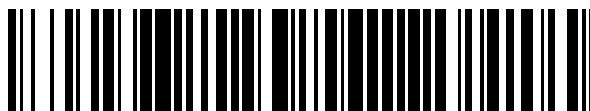


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 207**

51 Int. Cl.:
B22C 1/18 (2006.01)
B22C 9/08 (2006.01)
B22D 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08717855 .4**
96 Fecha de presentación: **14.03.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2139626**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.01.2010**

54 Título: **Partícula de núcleo-envuelta para uso como carga para masas de mazarota**

30 Prioridad:
16.03.2007 DE 102007012660

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.04.2012

73 Titular/es:
**CHEMEX GMBH
MASCHSTRASSE 16
31073 DELLIGSEN, DE**

72 Inventor/es:
**LANVER, Ulrich;
RIEMANN, Klaus Dieter;
HÜBERT, Jürgen y
LIEBER, Hermann**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 379 207 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Partícula de núcleo-envuelta para uso como carga para masas de mazarota

5 La presente invención se refiere a un material de carga a granel que comprende múltiples partículas de núcleo-envuelta para uso como carga para masas de mazarota para la fabricación de mazarotas, a procedimientos para la preparación de materiales de carga a granel según la invención, a masas de mazarota correspondientes y a mazarotas correspondientes, así como a usos correspondientes. Otros objetos de la presente invención resultan de la siguiente descripción y de las reivindicaciones adjuntas

El término "mazarota" comprende en el marco de los presentes documentos tanto cubiertas de mazarota, insertos de mazarota y tapas de mazarota, como también almohadillas calefactoras.

10 En la fabricación de piezas moldeadas metálicas en la fundición, el metal líquido se vierte en un molde de colada y allí solidifica. El proceso de solidificación está asociado a una disminución del volumen del metal y por este motivo normalmente se usan mazarotas, es decir, espacios abiertos o cerrados en o sobre el molde de colada para compensar el déficit de volumen en la solidificación de la pieza colada y así evitar una formación de picaduras en la pieza colada. Las mazarotas están asociadas a la pieza colada o a la zona de la pieza colada en peligro y
15 habitualmente se encuentran por encima o al lado de la cavidad del molde.

En las masas de mazarota para la fabricación de mazarotas y en las propias mazarotas fabricadas a partir de ellas actualmente se usan normalmente cargas ligeras que provocarán un buen efecto aislante con una alta resistencia a la temperatura.

20 El documento DE 10 2005 025 771 B3 da a conocer mazarotas aislantes que comprenden esferas huecas cerámicas y esferas huecas de vidrio.

En el documento EP 0 888 199 81 se describen mazarotas que contienen microesferas de silicato de aluminio huecas como material refractario aislante.

El documento EP 0 913 215 B1 da a conocer composiciones de mazarota que comprenden microesferas de silicato de aluminio huecas con un contenido de óxido de aluminio inferior al 38 % en peso.

25 El documento WO 9423865 A1 da a conocer una composición de mazarota que comprende microesferas huecas que contienen óxido de aluminio con una proporción de óxido de aluminio de al menos el 40 % en peso.

El documento WO 2006/058347 A2 da a conocer composiciones de mazarota que comprenden microesferas de núcleo-envuelta con un núcleo de poliestireno como cargas. Sin embargo, el uso de poliestireno conduce a emisiones no deseadas en la operación de fundición.

30 El documento DE 10 2004 042535 A1 se refiere a una mezcla de sustancias moldeadas para la fabricación de moldes de colada para el procesamiento de metales, a un procedimiento para la fabricación de moldes de colada, a moldes de colada obtenidos con el procedimiento, así como a su uso. Para la fabricación de moldes de colada se usa una materia prima moldeada refractaria, así como un aglutinante basado en vidrio soluble. Al aglutinante se
35 añade una proporción de un óxido metálico particulado que se selecciona del grupo constituido por dióxido de silicio, dióxido de aluminio, óxido de titanio y óxido de cinc. El documento WO 98/29208 A1 da a conocer un proceso para la preparación de partículas que están recubiertas de una capa de vidrio soluble.

40 En la práctica industrial se usan actualmente con frecuencia esferas huecas que proceden de las cenizas volantes de centrales eléctricas de carbón o se preparan sintéticamente. Sin embargo, las esferas huecas adecuadas para el uso en mazarotas no están disponibles de manera ilimitada. Por tanto, era objetivo de la presente invención especificar una carga ligera que pudiera usarse como sustituta de las esferas huecas actualmente favoritas. A este respecto, la carga ligera que va a especificarse cumplirá los siguientes requisitos primarios:

- Estabilidad térmica también a temperaturas de más de 1450 °C, preferiblemente a temperaturas de más de 1500 °C;
- Estabilidad mecánica suficiente también a altas temperaturas de, por ejemplo, 1400 °C;
- 45 - Baja o ninguna adhesión de polvo;
- Baja densidad aparente.

El objetivo planteado se alcanza según la invención mediante un material de carga a granel que comprende múltiples partículas de núcleo-envuelta para uso como carga para masas de mazarota para la fabricación de mazarotas que comprende

50 (a) un núcleo de soporte que posee un tamaño en el intervalo de 30 µm a 500 µm

y
está constituido por un material que es resistente como máximo hasta una temperatura de 1400 °C y no contiene poliestireno,

(b) una envuelta que encierra el núcleo constituida por o que comprende

- 5 (b1) partículas con un valor de D50 para el tamaño de grano de como máximo 15 µm, preferiblemente como máximo 10 µm, que son resistentes hasta una temperatura de al menos 1500 °C, preferiblemente de al menos 1600 °C, así como
(b2) un aglutinante que une las partículas entre sí y al núcleo de soporte,

10 siendo la partícula de núcleo-envuelta resistente hasta una temperatura de al menos 1450 °C, preferiblemente de al menos 1500 °C.

La invención se basa en el conocimiento de que mediante la envuelta de materiales de soporte (que se usan como núcleo de soporte) con, por ejemplo, una resistencia a la temperatura no suficiente para el uso como carga en masas de mazarota es posible convertirlos en partículas de núcleo-envuelta que son resistentes hasta una
15 temperatura de al menos 1450 °C, pero normalmente son resistentes a al menos 1500 °C. Para esto es necesario la envuelta del núcleo de soporte con partículas con un valor de D50 para el tamaño de grano de como máximo 15 µm que son resistentes por sí mismas hasta una temperatura de al menos 1500 °C, preferiblemente de 1600 °C.

En las partículas de núcleo-envuelta que van a usarse según la invención, el núcleo de soporte posee un tamaño, es decir, una longitud máxima en el intervalo de 30 µm a 500 µm; está constituido por un material que es resistente
20 como máximo hasta una temperatura de 1400 °C y no contiene poliestireno, preferiblemente no contiene absolutamente ningún constituyente orgánico, sino preferiblemente exclusivamente constituyentes inorgánicos. El núcleo de soporte es preferiblemente esférico.

En el marco del presente texto, una partícula o material se considera resistente cuando por debajo de una temperatura dada ni se funde ni se ablanda o descompone con pérdida de la forma espacial.

25 El núcleo de soporte (a) de una partícula de núcleo-envuelta que va a usarse según la invención está constituido preferiblemente por una cerámica o un vidrio.

El núcleo de soporte (a) es preferiblemente una esfera hueca o una partícula porosa, estando a su vez constituida la esfera hueca o partícula porosa preferiblemente por una cerámica o un vidrio. Ejemplos de materiales preferidos que van a usarse como núcleo de soporte (a) son espumas de vidrio de poros finos como pueden obtenerse, por
30 ejemplo, con el nombre Poraver de Dennert Poraver GmbH o, por ejemplo, con el nombre Omega-Bubbles de Omega Minerals Germany GmbH, y microesferas de vidrio huecas como pueden obtenerse, por ejemplo, con el nombre 3M Scotchlite K20 de 3M Specialty Materials.

En las partículas de núcleo-envuelta que van a usarse según la invención, dichas partículas (b1) de la envuelta (b) comprenden preferiblemente uno o varios materiales o están constituidas por uno o varios materiales que se
35 seleccionan del grupo constituido por materiales refractarios (según DIN 51060), preferiblemente del grupo constituido por: óxido de aluminio, nitruro de boro, carburo de silicio, nitruro de silicio, boruro de titanio, óxido de titanio, óxido de itrio y óxido de circonio, y óxidos mixtos, por ejemplo, cordierita o mulita.

En las partículas de núcleo-envuelta que van a usarse según la invención, el aglutinante (b2) se selecciona preferiblemente del grupo constituido por:

- 40 - aglutinante de caja fría ("Cold-box"), preferiblemente un poliuretano que puede prepararse a partir de una resina de éter bencílico y un poliisocianato,
- aglutinante de caja caliente ("Hot-box"),
- almidón,
- polisacáridos, y
45 - vidrio soluble.

Las partículas de núcleo-envuelta que van a usarse según la invención pueden usarse en masas o materiales refractarios, por ejemplo, aquellos para el uso en la construcción de hornos industriales o para mejorar la protección
contra el fuego en edificios. También pueden usarse en o como materiales aislantes del calor, por ejemplo, en la industria de la construcción o la industria de la fundición.

50 Las partículas de núcleo-envuelta que van a usarse según la invención son preferiblemente constituyentes de un material de carga a granel que es adecuado para el uso como carga para masas de mazarota para la fabricación de mazarotas. Un material de carga a granel tal según la invención comprende normalmente múltiples partículas de

núcleo-envuelta anteriormente descritas (siendo válido lo anterior en lo referente a la configuración preferida de las partículas de núcleo-envuelta), así como dado el caso otras sustancias de carga.

5 En un material de carga a granel según la invención, los núcleos de soporte (a) en la pluralidad de partículas de núcleo-envuelta poseen por sí mismos preferiblemente un tamaño de grano promedio TGP en el intervalo de 60 µm a 380 µm. A este respecto, el tamaño de grano promedio se determina según la hoja de datos P27 de VDG (octubre de 1999).

10 La densidad aparente de las partículas usadas como núcleos de soporte se encuentra por sí misma preferiblemente en el intervalo de 85 g/l a 500 g/l. A este respecto, la densidad aparente de los núcleos de soporte (a) se determina preferiblemente antes de su envoltura con las partículas (b1) y el aglutinante (b2), así como dado el caso otros constituyentes de la envuelta. En el material de carga a granel según la invención, preferiblemente al menos el 90 % en peso de las partículas (b1) en la pluralidad de partículas de núcleo-envuelta referido al peso total de las partículas (b1) posee un tamaño de partícula de como máximo 45 µm. Para el recubrimiento de núcleos de soporte (a) son correspondientemente adecuados especialmente productos a granel pulverulentos (es decir, finos, polidispersos) en los que más del 90 % en peso de las partículas contenidas en el polvo posee un tamaño de partícula de como máximo 45 µm. A este respecto, el tamaño de partícula de las partículas en un polvo correspondiente se determina con fotómetros de luz dispersa, por ejemplo, mediante un fotómetro de luz dispersa Coulter. A este respecto, como otro valor característico se especifica frecuentemente un valor de D50 que se corresponde con un tamaño de grano promedio. En la siguiente tabla se resume una selección de polvos que son especialmente adecuados como material de envuelta (material de recubrimiento) para la envoltura de los núcleos de soporte:

	Al ₂ O ₃	BN	SiC	Si ₃ N ₄	TiB ₂	TiO ₂	Y ₂ O ₃	ZrO ₂
Punto de fusión [°C]	aprox. 2050	aprox. 3000	aprox. 2300 Desc.	aprox. 1900 Desc.	aprox. 2900	aprox. 1850	aprox. 2410	aprox. 2600
Máx/µm	< 45			< 10	< 45	< 45		< 45
D50/µm	aprox. 12	aprox. 9	aprox. 5	aprox. 1,5			aprox. 6,5	
"máx" significa: el 90 % en peso de las partículas contenidas en el polvo en cuestión posee un tamaño de partícula por debajo del valor especificado.								
"Desc." significa: descomposición.								

20 Un material de carga a granel según la invención posee preferiblemente una densidad aparente inferior a 0,6 g/cm³ (es decir, 600 g/l). Un material de carga a granel según la invención que comprende partículas de núcleo-envuelta que van a usarse según la invención puede prepararse mediante mezcla de los núcleos de soporte (a) con el polvo (refractario) de partículas (b1) en presencia de un aglutinante (b2). En un procedimiento según la invención correspondiente para la preparación de un material de carga a granel según la invención se realizan las siguientes etapas:

- proporcionar núcleos de soporte de un tamaño en el intervalo de 30 µm a 500 µm que están constituidos por un material que es resistente como máximo hasta una temperatura de 1400 °C,
- 30 - proporcionar partículas de un tamaño de grano promedio de como máximo 15 µm, preferiblemente de como máximo 10 µm, que son resistentes hasta una temperatura de al menos 1500 °C, preferiblemente de al menos 1600 °C,
- poner en contacto los núcleos de soporte con dichas partículas en presencia de un aglutinante de manera que las partículas se unan al núcleo de soporte y entre sí y se envuelvan núcleos de soporte individuales o todos los núcleos de soporte.

35 A este respecto, en lo referente a la configuración de núcleos de soporte preferidos, partículas preferidas y aglutinantes preferidos, lo anteriormente dicho es correspondientemente válido en vista de las partículas de núcleo-envuelta que van a usarse según la invención y de los materiales de carga según la invención.

40 La presente invención también se refiere a una masa de mazarota para la fabricación de mazarotas constituida por o que comprende: partículas de núcleo-envuelta que van a usarse según la invención (como se ha descrito anteriormente, preferiblemente en una configuración designada anteriormente como preferida) o un material de carga a granel según la invención (como se ha descrito previamente, preferiblemente en una configuración designada previamente como preferida), así como un aglutinante para unir las partículas de núcleo-envuelta o el material de carga a granel. En lo referente al aglutinante, las realizaciones precedentes sobre los aglutinantes preferidos para las partículas de núcleo-envuelta son válidas correspondientemente; se prefiere que tanto para la unión de los núcleos de soporte (a) con las partículas (b1) como también para la unión de las partículas de núcleo-

envuelta o de un material a granel se utilice un aglutinante de caja fría ("Cold-box") (preferiblemente respectivamente basado en una resina de éter bencílico y un poliisocianato), con especial preferencia un aglutinante idéntico.

5 Una masa de mazarota según la invención puede configurarse como masa de mazarota exotérmica y entonces normalmente comprende, adicionalmente a los constituyentes mencionados, un metal fácilmente oxidable y un oxidante para él mismo que están destinados para la reacción exotérmica entre sí.

La presente invención también se refiere a mazarotas que comprenden una masa de mazarota según la invención. Las mazarotas según la invención poseen preferiblemente una densidad inferior a $0,7 \text{ g/cm}^3$.

10 Otros aspectos de la presente invención se refieren al uso del material de carga a granel según la invención (como se ha descrito anteriormente, preferiblemente en una configuración especificada como preferida) como material de carga aislante en una masa de mazarota o en una mazarota.

Además, la presente invención también se refiere al uso de una masa de mazarota según la invención para la fabricación de una mazarota aislante o exotérmica.

15 Para la fabricación de una mazarota según la invención se mezclan un material de carga a granel según la invención, un aglutinante adecuado según la invención (por ejemplo, aglutinante de caja fría ("Cold-box"), véase arriba), así como dado el caso otros constituyentes, la mezcla resultante se moldea dando una mazarota y la mazarota formada se cura. A este respecto, el proceso de moldeo se realiza preferiblemente según el procedimiento en suspensión ("Slurry"), el procedimiento de arena verde, el procedimiento de caja fría ("Cold-box") o el procedimiento de caja caliente ("Hot-box").

La invención se explica más detalladamente a continuación mediante ejemplos:

20 A Preparación de partículas de núcleo-envuelta que van a usarse según la invención (producto a granel)

Ejemplo de realización 1

25 En una mezcladora del tipo BOSCH Profi 67, 700 g de Poraver (tamaño de grano estándar 0,1-0,3; Dennert Poraver GmbH) se disponen como material de soporte y se humedecen homogéneamente con 120 g de aglutinante de caja fría ("Cold-box") (empresa Hüttenes-Albertus: resina de éter bencílico basada en activador 6324 / resina gaseosa 6348). Se añaden 300 g de polvo de carburo de silicio (valor de D50 para el tamaño de grano: $< 5 \mu\text{m}$) y todo se mezcla homogéneamente. Finalmente, para el curado del aglutinante se añaden aproximadamente 0,5 ml de dimetilpropilamina. Después de algunos segundos, las partículas de núcleo-envuelta formadas están presentes como producto a granel para el posterior uso.

Ejemplo de realización 2

30 Como núcleo de soporte, 800 g de Omega-Bubbles (empresa Omega Minerals GmbH; tamaño de grano $< 0,5 \text{ mm}$) se disponen en una mezcladora adecuada del tipo BOSCH Profi 67 como material de soporte y se humedecen homogéneamente con 120 g de aglutinante de caja fría ("Cold-box") (empresa Hüttenes-Albertus: resina de éter bencílico basada en activador 6324 / resina gaseosa 6348). Se añaden 200 g de polvo de óxido de aluminio (valor de D50 para el tamaño de grano: aproximadamente $12 \mu\text{m}$) y todo se mezcla homogéneamente. Finalmente, para el curado del aglutinante se añaden aproximadamente 0,5 ml de dimetilpropilamina. Después de algunos segundos, las partículas de núcleo-envuelta formadas están presentes como producto a granel para el posterior uso.

B Preparación de masas de mazarota, así como tapas de mazarota y otros cuerpos perfilados:

Ejemplo de realización "aislante"

40 El producto a granel preparado según el Ejemplo de realización 1 ó 2 se mezcla homogéneamente con aglutinante de caja fría ("Cold-box") (empresa Hüttenes-Albertus: resina de éter bencílico basada en activador 6324 / resina gaseosa 6348). A partir de la mezcla resultante se estampan tapas de mazarota y otros cuerpos perfilados (a), así como (b) se soplan con máquinas sopladoras de núcleos (por ejemplo, Röper, Laempe). El curado se realiza respectivamente mediante la adición de dimetilpropilamina.

Ejemplo de realización "aislante-exoterma"

45 Una mezcla de 30 PP (partes en peso) del producto a granel preparado según el Ejemplo de realización 1 ó 2 y 70 PP de un mezcla aluminotérmica habitual se mezcla homogéneamente con aglutinante de caja fría ("Cold-box") (empresa Hüttenes-Albertus: resina de éter bencílico basada en activador 6324 / resina gaseosa 6348). A partir de la mezcla resultante se estampan tapas de mazarota y otros cuerpos perfilados (a), así como (b) se soplan con máquinas sopladoras de núcleos (por ejemplo, Röper, Laempe). El curado se realiza respectivamente mediante la adición de dimetilpropilamina.

50

C Experimentos de dados:

Las tapas de mazarotas según los ejemplos de realización de B se comprobaron para su utilidad de aplicación técnica con los llamados experimentos de dados. En estos experimentos, una pieza colada en forma de un dado deberá estar libre de picaduras usando una tapa de mazarota compatible con el módulo.

- 5 Para todas las formas de realización ("aislante", Ejemplos de realización 1 y 2; "aislante-exoterma"; Ejemplos de realización 1 y 2) pudo detectarse una alimentación estanca más segura. En las mazarotas restantes respectivas (por encima de los dados) también se demostró respectivamente un comportamiento de picaduras mejorado en comparación con las tapas de mazarota de comparación.

REIVINDICACIONES

1. Material de carga a granel para su uso como carga para masas de mazarota para la fabricación de mazarotas, que comprende múltiples partículas de núcleo-envuelta que comprende
- 5 (a) un núcleo de soporte que posee un tamaño en el intervalo de 30 µm a 500 µm y está constituido por un material que es resistente como máximo hasta una temperatura de 1400 °C y no contiene poliestireno,
- (b) una envuelta que encierra el núcleo constituida por o que comprende
- 10 (b1) partículas con un valor de D50 para el tamaño de grano de como máximo 15 µm que son resistentes hasta una temperatura de al menos 1500 °C, así como
- (b2) un aglutinante que une las partículas entre sí y al núcleo de soporte,
- siendo la partícula de núcleo-envuelta resistente hasta una temperatura de al menos 1450 °C.
2. Material de carga a granel según la reivindicación 1, en el que el núcleo de soporte (a) está constituido por una cerámica o un vidrio.
- 15 3. Material de carga a granel según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el núcleo de soporte (a) es una esfera hueca o una partícula porosa.
4. Material de carga a granel según una de las reivindicaciones precedentes, en el que dichas partículas (b1) de la envuelta (b) comprenden uno o varios materiales o están constituidas por uno o varios materiales que se seleccionan del grupo constituido por materiales refractarios, preferiblemente del grupo constituido por: óxido de aluminio, nitruro de boro, carburo de silicio, nitruro de silicio, boruro de titanio, óxido de titanio, óxido de itrio y óxido de circonio.
- 20 5. Material de carga a granel según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el aglutinante (b2) se selecciona del grupo constituido por:
- 25 - aglutinante de caja fría ("Cold-box"), preferiblemente un poliuretano que puede prepararse a partir de una resina de éter bencílico y un poliisocianato,
- aglutinante de caja caliente ("Hot-box"),
- almidón,
- 30 - polisacáridos, y
- vidrio soluble.
6. Material de carga a granel según una de las reivindicaciones precedentes, en el que los núcleos de soporte (a) en la pluralidad de las partículas de núcleo-envuelta poseen un tamaño de grano promedio TGP en el intervalo de 60 µm a 380 µm.
7. Material de carga a granel según una de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos el 90 % en peso de las partículas (b1) de la pluralidad de las partículas de núcleo-envuelta referido al peso total de las partículas (b1) posee un tamaño de partícula de como máximo 45 µm.
- 35 8. Material de carga a granel según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el material de carga posee una densidad aparente inferior a 0,6 g/cm³, preferiblemente inferior a 0,5 g/cm³.
9. Procedimiento para la preparación de un material de carga a granel según una de las reivindicaciones 1 a 8 con las siguientes etapas:
- 40 - proporcionar núcleos de soporte de un tamaño en el intervalo de 30 µm a 500 µm que están constituidos por un material que es resistente como máximo hasta una temperatura de 1400 °C y no contiene poliestireno,
- 45 - proporcionar partículas de un tamaño de grano promedio de como máximo 15 µm que son resistentes hasta una temperatura de al menos 1500 °C, preferiblemente de al menos 1600 °C,
- poner en contacto los núcleos de soporte con dichas partículas en presencia de un aglutinante de manera que las partículas se unan al núcleo de soporte y entre sí y se envuelvan núcleos de soporte individuales o todos los núcleos de soporte.
10. Masa de mazarota para la preparación de mazarotas constituida por o que comprende:
- 50 - un material de carga a granel según una de las reivindicaciones 1 a 8, así como
- un aglutinante para unir el material de carga a granel.
11. Mazarota que comprende una masa de mazarota según la reivindicación 10.

12. Mazarota según la reivindicación 11 con una densidad inferior a $0,7 \text{ g/cm}^3$.

13. Uso de material de carga a granel según una de las reivindicaciones 1 a 8 como material de carga aislante en una masa de mazarota o una mazarota.

5 14. Uso de una masa de mazarota según la reivindicación 10 para la fabricación de una mazarota aislante o exoterma.