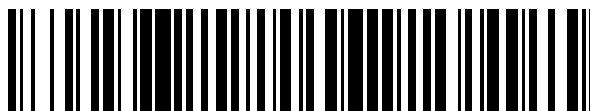


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 438**

51 Int. Cl.:

B22C 1/22 (2006.01)

B22C 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.04.2015** **PCT/DE2015/000207**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2015** **WO15165436**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2015** **E 15724929 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019** **EP 3137245**

54 Título: **Mezcla de material moldeable que contiene resoles y dióxido de silicio amorfo, moldes y núcleos fabricados a partir de ella y procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

02.05.2014 DE 102014106177

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.07.2019

73 Titular/es:

ASK CHEMICALS GMBH (100.0%)
Reisholzstrasse 16-18
40721 Hilden, DE

72 Inventor/es:

KÖRSCHGEN, JÖRG;
PRIEBE, CHRISTIAN y
VACELET, PIERRE-HENRI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 719 438 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

Mezcla de material moldeable que contiene resoles y dióxido de silicio amorfo, moldes y núcleos fabricados a partir de ella y procedimiento para su fabricación

5 La invención se refiere a mezclas de material moldeable para la fabricación de moldes y núcleos para la fundición de metal que comprende al menos un material refractario, un aglutinante o bien un componente de aglutinante a base de resoles alcalinos y agua así como dióxido de silicio amorfo como aditivo. Además se refiere la invención a un
10 procedimiento para la fabricación de moldes y núcleos usando las mezclas de material moldeable así como a moldes y núcleos para la fundición de metal, fabricados según este procedimiento con curado de las mezclas de material moldeable.

Estado de la técnica

15 Los moldes de fundición se componen esencialmente de moldes o moldes y núcleos, que representan el molde negativo de la pieza de fundición que va a fabricarse. Estos moldes y núcleos están constituidos a este respecto por regla general por un material refractario, por ejemplo arena de cuarzo, y un aglutinante adecuado, que confiere al molde de fundición tras la extracción del útil de moldeo una resistencia mecánica suficiente. El material base
20 moldeable refractario se encuentra preferentemente en una forma que puede fluir, de modo que éste pueda introducirse en un molde hueco adecuado tras el mezclado con el aglutinante, pueda compactarse y después pueda endurecerse. Tras el endurecimiento, el aglutinante proporciona una cohesión sólida entre las partículas del material base moldeable, de modo que el molde de fundición obtenga la estabilidad mecánica necesaria.

25 Los moldes forman durante la fundición la pared exterior para la pieza fundida, los núcleos se usan para la formación de cavidades dentro de la pieza fundida. A este respecto no es forzosamente necesario que los moldes y núcleos estén constituidos por el mismo material. Así, por ejemplo en la fundición en coquillas se realiza el conformado exterior de las piezas de fundición con ayuda de moldes permanentes metálicos. También es posible una combinación de moldes y núcleos, que se fabricaron a partir de mezclas de material moldeable compuestas de
30 manera distinta y según distintos procedimientos. Cuando se habla a continuación de manera simplificada solo de moldes, se aplican las declaraciones en igual medida también para núcleos (y a la inversa), que se basan en una mezcla de material moldeable igual y se prepararon según el mismo procedimiento.

Para la fabricación de moldes pueden usarse aglutinantes orgánicos, inorgánicos y aglutinantes orgánico/inorgánicos mezclados (sistema híbrido), cuyo curado puede realizarse en cada caso mediante
35 procedimientos fríos o calientes. Como procedimientos fríos se designan a este respecto aquellos procedimientos que se realizan esencialmente sin calentamiento del útil de moldeo usado para la fabricación del núcleo, por regla general a temperatura ambiente, la temperatura originada mediante la introducción de gases calientes o a una temperatura originada mediante una reacción exotérmica. El curado se realiza por ejemplo debido a que un gas se conduce por la mezcla de material moldeable que va a curarse y a este respecto desencadena una reacción
40 química. En el caso de procedimientos calientes se calienta la mezcla de material moldeable tras la conformación por ejemplo mediante un útil de moldeo calentado hasta una temperatura suficientemente alta para expulsar el disolvente contenido en el aglutinante y/o para iniciar una reacción química, mediante la cual se cura el aglutinante.

Una posición importante en la producción de moldes la adopta el procedimiento *coldbox* de poliuretano (PU) orgánico, en el que se llevan a reacción un aglutinante de dos componentes (2-K) que está constituido por un
45 componente polioli y un componente poliisocianato mediante introducción de una amina terciaria en forma de gas o volátil tal como por ejemplo dimetiletilamina como catalizador.

Estos aglutinantes a base de PU tienen, sin embargo, el inconveniente de que las aminas usadas para la catálisis del curado son tóxicas y desprenden un olor característico muy desagradable. En el caso del trabajo con núcleos
50 unidos con PU se han prescrito, por tanto, tanto en la producción de moldes como también en la colada una aspiración eficaz y una purificación del aire de escape costosa.

Por tanto se busca alternativas que no emitan ni durante la fabricación de núcleos ni durante la colada sustancias nocivas. Por este motivo ha aumentado mucho en los últimos años el interés por sistemas híbridos orgánicos/inorgánicos y por aglutinantes puramente inorgánicos.

El documento US 6365646 B1 divulga un aglutinante, que está constituido por resol fenólico y un compuesto de poliisocianato, que cura de manera ácida en presencia de un ácido libre de agua, que contiene flúor.

60 Los sistemas híbridos, es decir aglutinantes orgánicos con proporciones inorgánicas no insignificantes, tal como por ejemplo agua como disolvente, se han divulgado por ejemplo en el documento EP 0323096 B2 y en el documento EP 1228128 B1.

65 A este respecto se trata de resinas de resol fuertemente alcalinas, que pueden curarse mediante gasificación de la mezcla de material moldeable con CO₂ y actúan entonces como aglutinantes. Las partes constituyentes esenciales

de los aglutinantes descritos en las patentes mencionadas son oxianiones, por ejemplo el ion borato (documento EP 0323096 B2) o bien la combinación de ion borato y aluminato (documento EP 1228128 B1).

Si se comparan las resistencias de aglutinantes de *coldbox* de PU con las de los resoles que pueden curar con CO₂, entonces se muestra que los últimos no consiguen el nivel de resistencia de los aglutinantes de *coldbox* de PU y por consiguiente su campo de uso sigue estando limitado esencialmente a núcleos sencillos, macizos. Si bien no se ha solucionado el problema de emisiones durante la colada mediante el uso de los resoles, en el sector de la fabricación de núcleos, el uso del CO₂ inodoro en lugar de las aminas terciarias de olor desagradable y eventualmente tóxicas ya en bajas concentraciones y la sustitución al menos parcial de componentes de disolvente orgánicos por agua permite una mejor atmósfera de trabajo.

Existe, por tanto, la necesidad de desarrollar los resoles que pueden curarse con CO₂ en el sentido de que éstos consigan un nivel de resistencia más alto. Debido a ello pudieron fabricarse también núcleos con geometrías más complejas o bien se podría reducir en el caso de los núcleos sencillos macizos el contenido de aglutinantes, lo que por un lado elevaría la rentabilidad del procedimiento y por otro lado reduciría la cantidad de emisiones que producen durante la colada.

Por consiguiente, el objetivo de la invención es mejorar las propiedades de los aglutinantes de resol que pueden curarse con CO₂, en particular elevar el nivel de resistencia.

Sumario de la invención

Los objetivos anteriores se consiguen mediante la mezcla de material moldeable, el sistema de múltiples componentes o bien el procedimiento tal como se describen en las reivindicaciones independientes. Los perfeccionamientos ventajosos son objeto de las reivindicaciones dependientes o se describen a continuación.

Sorprendentemente se encontró que la adición de dióxido de silicio amorfo a una mezcla de material moldeable que comprende al menos un material base moldeable refractario y resol alcalino que puede curar con CO₂ y agua conduce a resistencias mejoradas y de hecho tanto inmediatamente tras la conformación y curado como también tras el almacenamiento de los núcleos curados a temperatura ambiente durante 24 horas. Además, la invención repercute positivamente tanto en la capacidad de almacenamiento de los moldes con humedad del aire elevada como también sobre las resistencias tras un tratamiento con calor de los núcleos, por ejemplo tras un secado del acabado (aplicación de un revestimiento refractario acuoso o que contiene alcohol) a de 80 a 200 °C.

La mezcla de material moldeable de acuerdo con la invención comprende al menos los siguientes materiales:

- a) un material base moldeable refractario,
- b) un resol alcalino no curado y agua como aglutinante o bien como componente de aglutinante, en particular en forma de una solución alcalina acuosa y más preferentemente con un valor de pH mayor de 12 y
- c) SiO₂ amorfo como aditivo.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un molde o de un núcleo que comprende las siguientes etapas:

- a) mezclar el aglutinante y el aditivo con el material base moldeable,
- b) introducir la mezcla de material moldeable obtenida en la etapa a) en un útil de moldeo,
- c) curar la mezcla de material moldeable en el útil de moldeo y
- d) eventualmente sacar el núcleo curado o el molde del útil de moldeo.

Descripción detallada de la invención

Como material base moldeable refractario (a continuación también de manera abreviada material base moldeable) pueden usarse materiales habituales y conocidos para la preparación de moldes de fundición así como sus mezclas. Son adecuados por ejemplo arena de cuarzo, de zirconio o de mena de cromo, olivina, vermiculita, bauxita, arcilla refractaria así como los denominados materiales base moldeables sintéticos, o sea materiales base moldeables que se usaron mediante procedimientos industriales de la conformación en forma esférica o en forma aproximadamente esférica (por ejemplo elipsoide). Ejemplos de ello son arenas sintéticas, esféricas, cerámicas – las denominadas Cerabeads® sin embargo también Spherichrome®, SpherOX®, así como microesferas huecas tal como pueden aislarse éstas entre otras cosas como componente de cenizas volantes.

Se prefieren especialmente materiales base moldeables que contienen más del 50 % en peso de arena de cuarzo con respecto al material base moldeable refractario. Por un material base moldeable refractario se entiende materiales que presentan un alto punto de fusión (temperatura de fusión). Preferentemente es el punto de fusión del material base moldeable refractario mayor de 600 °C, preferentemente mayor de 900 °C, de manera especialmente preferente mayor de 1200 °C y en particular preferentemente mayor de 1500 °C.

El material base moldeable refractario constituye preferentemente más del 80 % en peso, en particular más del 90 % en peso, de manera especialmente preferente más del 95 % en peso, de la mezcla de material moldeable.

El diámetro promedio de los materiales base moldeables refractarios se encuentra por regla general entre 100 μm y 600 μm , preferentemente entre 120 μm y 550 μm y de manera especialmente preferente entre 150 μm y 500 μm . El tamaño de partícula puede determinarse por ejemplo mediante tamizado según la norma DIN ISO 3310. Se prefieren especialmente formas de partícula con extensión longitudinal más grande con respecto a extensión longitudinal más pequeña (de manera rectangular una con respecto a otra y en cada caso para todas las direcciones espaciales) de 1:1 a 1:5 o 1:1 a 1:3, es decir aquellas que por ejemplo no son en forma de fibras.

El material base moldeable refractario presenta preferentemente un estado que puede fluir, en particular para poder procesar la mezcla de material moldeable de acuerdo con la invención en moldeadoras neumáticas de machos habituales.

Como componente adicional, la mezcla de material moldeable de acuerdo con la invención comprende resoles alcalinos en una cantidad del 1 % a 10 % en peso, preferentemente del 1 % al 5 % en peso y de manera especialmente preferente del 1 % al 4 % en peso en cada caso con respecto al peso del material base moldeable.

Los resoles en el sentido de la presente invención son compuestos aromáticos unidos entre sí a través de grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) y/o a través de puentes de éter (en particular $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$), que llevan en cada caso al menos un grupo $-\text{OH}$ (compuesto hidroxí-aromático). Los compuestos hidroxí-aromáticos adecuados son fenoles, fenoles sustituidos, tal como por ejemplo cresoles o nonilfenol, 1,2-dihidroxibenceno (brenzcatequina), 1,3-dihidroxibenceno (resorcina) o 1,4-dihidroxibenceno (hidroquinona) o compuestos fenólicos tal como por ejemplo bisfenol A, en cada caso – en tanto que se usen también no-fenoles – preferentemente en mezcla con fenol.

Los resoles pueden obtenerse por ejemplo mediante condensación de uno o varios compuestos hidroxí-aromáticos con uno o varios aldehídos, en particular en presencia de un catalizador básico, tal como hidróxido de amonio o de un hidróxido de metal alcalino. Preferentemente se usan catalizadores de hidróxido de metal alcalino.

Como aldehídos son adecuados formaldehído, paraformaldehído, butiraldehído, glioxal y sus mezclas. Se prefiere especialmente formaldehído o mezclas que contienen predominantemente (con respecto a la cantidad molar) formaldehído.

La relación molar de aldehído (eventualmente como formaldehído) con respecto a fenol en la resina de resol puede oscilar en el intervalo de 1:1 a 3:1, sin embargo se encuentra preferentemente en el intervalo de 1,6:1 a 2,5:1.

La preparación de resoles está divulgada por ejemplo en el documento EP 0323096 B2 y EP 1228128 B1.

Se prefieren aquellos resoles en los que están enlazados los compuestos hidroxí-aromáticos adyacentes en cada caso en posición orto y/o para (con respecto al grupo hidroxí del fenol/compuesto aromático incorporado) a través de los puentes de metileno y/o los puentes de éter, es decir la mayoría de los enlaces se realiza en “para” y/o “orto”.

Otros aglutinantes a base de resol se describen por ejemplo en los documentos US 4426467, US 4474904 y US 4468359. En las tres patentes se curan los resoles con ayuda de ésteres, realizándose el curado en los primeros dos documentos mediante adición de un agente endurecedor líquido, por ejemplo de una lactona (documento US 4426467) o bien de triacetina (documento US 4474904), mientras que en el documento US 4468359 se gasifica la mezcla de material moldeable para el curado del aglutinante con un éster volátil, por ejemplo formiato de metilo. También estos aglutinantes pueden combinarse con SiO_2 amorfo, sin embargo no está marcado el efecto de aumento de la resistencia como en el caso de los resoles que pueden curarse con CO_2 . Los resoles que curan con ésteres líquidos no requieren necesariamente la adición de oxianión. Los oxianiones se usan preferentemente sin embargo para el curado con CO_2 .

Los resoles se usan en forma de una solución alcalina acuosa y/o suspensión, por ejemplo con una proporción de sólidos del 30 % al 75 % en peso, siendo en particular el valor de pH mayor de 12 o incluso mayor de 13. La viscosidad de la solución alcalina acuosa asciende a 25 °C por ejemplo a de 100 a 800 mPas, en particular a de 300 a 700 mPas. La viscosidad se determina con ayuda de un viscosímetro de rotación de Brookfield (husillo 21 y 50 rpm).

En el contexto de esta invención se designan aniones que contienen oxígeno como oxianiones. Los oxianiones que contienen boro adecuados son en particular boratos y/u los oxianiones que contienen aluminio por ejemplo aluminatos. Los oxianiones que contienen boro pueden usarse a este respecto tanto por sí solos como también en la combinación con oxianiones que contienen aluminio. Se prefiere esto último.

La adición de los oxianiones en la síntesis de aglutinantes puede realizarse directamente en forma de sus sales. Las sales contienen preferentemente metales alcalinos o alcalinotérreos como catión, prefiriéndose especialmente sales de sodio y de potasio. Sin embargo es igualmente posible preparar oxianiones *in situ*. Así se forman aluminatos con

la disolución de compuestos de aluminio tal como por ejemplo hidróxido de aluminio. Una solución de un compuesto de boro, tal como por ejemplo ácido bórico, en solución alcalina es adecuada como solución de un oxianión que contiene boro. Como solución alcalina sirve la solución de una base en agua, que se usa igualmente para el mezclado con los resoles.

La relación molar de los oxianiones (expresado como B, Al etc.) con respecto a grupos de compuesto hidroxí-aromático se encuentra preferentemente entre 0,1:1 y 1:1 y en el caso del uso exclusivo de un oxianión que contiene boro de manera especialmente preferente entre 0,3:1 y 0,6:1. En el caso de una combinación de un oxianión que contiene boro y de un oxianión que contiene aluminio se varía la relación atómica Al : B preferentemente en el intervalo de 0,05 : 1 a 1 : 1. El intervalo especialmente preferente se encuentra a este respecto entre 0,1 : 1 y 0,8 : 1.

Como base (por regla general parte constituyente de los resoles por ejemplo debido a la preparación de los resoles) se usan preferentemente hidróxidos alcalinos, tal como por ejemplo hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. La relación molar de iones hidróxido con respecto a grupos de compuesto hidroxí-aromático (tal como fenol) en el sistema de aglutinante asciende preferentemente a de 0,5:1 a 3:1.

Además de las partes constituyentes ya mencionadas, el sistema de aglutinante contiene agua, preferentemente en una cantidad del 25 % al 50 % en peso, con respecto al peso de la composición. El agua sirve para la disolución de la base y eventualmente de los oxianiones.

Además puede contener el aglutinante hasta el 25 % en peso de aditivos tal como alcoholes, glicoles, tensioactivos y silanos.

El aglutinante se prepara mezclándose los resoles con la base, el agua y el oxianión. Es posible mezclar en primer lugar la resina de resol con una solución acuosa de la base y a continuación entremezclar el o los oxianiones, por ejemplo como sólido o igualmente en forma de una solución acuosa. Es igualmente posible mezclar en primer lugar los oxianiones con al menos una parte de la base y al menos una parte del agua y mezclar esta mezcla con la resina de resol. A continuación se mezclan eventualmente la base residual, eventualmente el agua residual así como eventualmente las adiciones convencionales.

Además, las mezclas de material moldeable de acuerdo con la invención contienen una proporción de un SiO₂ amorfo. En particular se trata de SiO₂ amorfo particular. Se prefiere especialmente dióxido de silicio amorfo particular preparado sintéticamente.

En el caso del SiO₂ amorfo puede tratarse en particular de los siguientes tipos:

- a) SiO₂ amorfo obtenido mediante precipitación a partir de una solución de silicato alcalino,
- b) SiO₂ amorfo obtenido mediante hidrólisis de llama de SiCl₄,
- c) SiO₂ amorfo obtenido mediante reducción de arena de cuarzo con coque o antracita para dar monóxido de silicio con posterior oxidación para dar SiO₂,
- d) SiO₂ amorfo obtenido a partir del proceso de descomposición térmica de ZrSiO₄ para dar ZrO₂ y SiO₂,
- e) SiO₂ amorfo obtenido mediante oxidación de Si metálico por medio de un gas que contiene oxígeno y/o
- f) SiO₂ amorfo obtenido mediante fusión de cuarzo cristalino con enfriamiento rápido posterior.
- c) incluye tanto procesos en los que el SiO₂ amorfo se prepara de manera dirigida como producto principal como también aquéllos en los que se produce como producto secundario, tal como por ejemplo en la producción de silicio o ferrosilicio.

Como SiO₂ amorfo pueden usarse tanto ácidos silícicos preparados sintéticamente como también ácidos silícicos que se producen de manera natural. Éstos últimos se conocen por ejemplo por el documento DE 102007045649, sin embargo no son preferentes, dado por regla general contienen proporciones cristalinas no insignificantes y por tanto se clasifican como carcinógenos. Por sintético se entiende SiO₂ amorfo que no se produce de manera natural, es decir cuya preparación comprende una reacción química realizada de manera intencionada, tal como se causa por una persona, por ejemplo la preparación de soles de sílice mediante procesos de intercambio de iones de soluciones de silicato alcalino, la precipitación de soluciones de silicato alcalino, la hidrólisis de llama de tetracloruro de silicio, la reducción de arena de cuarzo con coque en el horno de arco eléctrico en la preparación de ferrosilicio y silicio. El SiO₂ amorfo preparado según los dos procedimientos mencionados en último lugar se designa también como SiO₂ pirogénico.

Ocasionalmente se entiende por dióxido de silicio amorfo sintético solo ácido silícico precipitado (n.º CAS 112926-00-8) y SiO₂ preparado mediante hidrólisis de llama (sílice pirogénico, *fumed silica*, n.º CAS 112945-52-5), mientras que el producto producido en la preparación de ferrosilicio o bien de silicio se designa únicamente como dióxido de silicio amorfo (*silica fume*, *microsilica*, n.º CAS 69012-64-12). Para los fines de la presente invención se entiende también el producto producido en la preparación de ferrosilicio o bien silicio como SiO₂ amorfo sintético.

Preferentemente se usan ácidos silícicos precipitados y dióxido de silicio pirogénico, es decir preparado de mediante hidrólisis de llama o en el arco eléctrico. En particular preferentemente se usan dióxido de silicio amorfo preparado

mediante descomposición térmica de ZrSiO_4 (descrito en el documento DE 102012020509) así como SiO_2 preparado mediante oxidación de Si metálico por medio de un gas que contiene oxígeno (descrito en el documento DE 102012020510). Se prefiere también polvo de vidrio de cuarzo (principalmente dióxido de silicio amorfo), que se preparó mediante fusión y nuevo enfriamiento rápido a partir de cuarzo cristalino, de modo que las partículas se encuentran en forma de esfera y no de manera fragmentada (descrito en el documento DE 102012020511).

El tamaño de partícula primario promedio del dióxido de silicio amorfo particular puede ascender a entre $0,05\ \mu\text{m}$ y $10\ \mu\text{m}$, en particular a entre $0,1\ \mu\text{m}$ y $5\ \mu\text{m}$, de manera especialmente preferente a entre $0,1\ \mu\text{m}$ y $2\ \mu\text{m}$. El tamaño de partícula primario puede determinarse por ejemplo con ayuda de dispersión de luz dinámica (por ejemplo Horiba LA 950) así como puede comprobarse mediante registros de microscopía electrónica de barrido (registros REM con por ejemplo Nova NanoSEM 230 de la empresa FEI). Además pudieron hacerse visibles con ayuda de los registros REM detalles de la forma de partícula primaria hasta en el orden de magnitud de $0,01\ \mu\text{m}$. Las muestras de dióxido de silicio se dispersaron en agua destilada para las mediciones de REM y a continuación se aplicaron en un recipiente de aluminio pegado con banda de cobre, antes de que se evaporara el agua.

Además se determinó la superficie específica del dióxido de silicio amorfo particular con ayuda de mediciones de adsorción de gas (procedimiento BET) según la norma DIN 66131. La superficie específica del SiO_2 amorfo particular se encuentra entre 1 y $200\ \text{m}^2/\text{g}$, en particular entre 1 y $50\ \text{m}^2/\text{g}$, de manera especialmente preferente inferior a $17\ \text{m}^2/\text{g}$ o incluso inferior a $15\ \text{m}^2/\text{g}$. Eventualmente pueden mezclarse también los productos, por ejemplo para obtener mezclas dirigidas con determinadas distribuciones de tamaño de partícula.

El SiO_2 amorfo particular puede contener distintas cantidades de productos secundarios. A modo de ejemplo se mencionan en este caso:

- carbono en el caso de la reducción de arena de cuarzo con coque o antracita,
- óxidos de hierro y/o Si en el caso de la preparación de silicio o ferrosilicio y/o
- ZrO_2 en el caso de la descomposición térmica de ZrSiO_4 para dar ZrO_2 y SiO_2 .

Otros productos secundarios pueden ser por ejemplo Al_2O_3 , P_2O_5 , HfO_2 , TiO_2 , CaO , Na_2O y K_2O .

Se prefiere que el SiO_2 amorfo usado para la invención tenga un contenido de SiO_2 de al menos el 70 % en peso, preferentemente de al menos el 80 % y en particular preferentemente de al menos el 90 % en peso.

La cantidad de SiO_2 amorfo, que se añade a la mezcla de material moldeable de acuerdo con la invención, se encuentra habitualmente entre el 0,05 % en peso y el 3 % en peso, preferentemente entre el 0,1 % en peso y el 2,5 % en peso y de manera especialmente preferente entre el 0,1 % en peso y el 2 % en peso, en cada caso con respecto al material base moldeable.

La adición del SiO_2 amorfo al material base moldeable puede realizarse en forma de una pasta acuosa, como suspensión en agua o como polvo seco. A este respecto se prefiere lo último.

El SiO_2 amorfo se encuentra preferentemente de manera particular. El tamaño de partícula del dióxido de silicio amorfo particular asciende preferentemente a menos de $300\ \mu\text{m}$, preferentemente a menos de $200\ \mu\text{m}$, en particular preferentemente a menos de $100\ \mu\text{m}$ y presenta por ejemplo un tamaño de partícula primaria promedio entre $0,05\ \mu\text{m}$ y $10\ \mu\text{m}$. El residuo de tamizado del SiO_2 amorfo particular en el caso de un paso por un tamiz con $125\ \mu\text{m}$ de ancho de malla (120 de malla) asciende preferentemente a no más del 10 % en peso, de manera especialmente preferente a no más del 5 % en peso y de manera muy especialmente preferente a no más del 2 % en peso. Independientemente de esto asciende el residuo de tamizado sobre un tamiz con un ancho de malla de $63\ \mu\text{m}$ a menos del 10 % en peso, preferentemente a menos del 8 % en peso. La determinación del residuo de tamizado se realiza a este respecto según el procedimiento de tamizado a máquina descrito en la norma DIN 66165 (parte 2), usándose adicionalmente un anillo de cadena como ayuda de tamizado.

El dióxido de silicio amorfo particular usado preferentemente según la presente invención tiene un contenido de agua inferior al 15 % en peso, en particular inferior al 5 % en peso y de manera especialmente preferente inferior al 1 % en peso.

El SiO_2 amorfo particular se usa preferentemente como polvo (incluyendo sustancias pulverulentas).

El orden de la adición de resina de resol, aglutinante y SiO_2 amorfo al material base moldeable no es decisivo. Esto puede realizarse tanto antes como también tras o junto con el aglutinante. Preferentemente se realiza sin embargo en primer lugar la adición del SiO_2 amorfo y entonces la adición de aglutinante. En cualquier caso, sin embargo, no debe estar curado ya el aglutinante, antes de que se añada el SiO_2 amorfo al material base moldeable.

La mezcla de material moldeable puede contener de manera adicional eventualmente otros aditivos tal como óxido(s) de hierro, fibras de madera molidas o aditivos minerales.

Por medio de los siguientes ejemplos se explicará en más detalle la invención, sin estar limitado a esto.

Ejemplos

5 1. Preparación de las mezclas de material moldeable

1.1 Sin adición de SiO₂ amorfo

10 Se introdujo arena de cuarzo en el cuenco de una mezcladora de la empresa Hobart (modelo HSM 10). Con agitación se añadió a continuación el aglutinante y se mezcló durante 1 min de manera intensa con la arena. La arena usada, el tipo de aglutinante y la respectiva cantidad de adición están expuestos en la tabla 1. Las indicaciones de cantidad se realizan en partes en peso (PE).

1.2. Con adición de SiO₂ amorfo

15 Se procedió tal como se indica en 1.1 con la diferencia de que se entremezcló en primer lugar SiO₂ amorfo particular durante 1 min y entonces se realizó la adición de aglutinante. El tipo del SiO₂ amorfo y las cantidades de adición están expuestos en la tabla 1.

20

Tabla 1

	Arena de cuarzo H 32 ^{a)} [PE]	Aglutinante ^{b)} [PE]	SiO ₂ amorfo [PE]	
1.1	100	2,5		no de acuerdo con la invención
1.2	100	2,5	0,5 ^{c)}	de acuerdo con la invención
1.3	100	2,5	1 ^{c)}	de acuerdo con la invención
1.4	100	2,5	0,5 ^{d)}	de acuerdo con la invención
1.5	100	2,5	1 ^{d)}	de acuerdo con la invención
a) Quarzwerke Frechen GmbH b) Novanol 240 (ASK Chemicals GmbH) c) Microsilica 971 U (Elkem AS; preparación: producción de silicio/ferrosilicio) d) Microsilica POS B-W 90 LD (Possehl Erzkontor GmbH, proceso de preparación: producción de ZrO ₂ y SiO ₂ a partir de ZrSiO ₄)				

2. Fabricación de las probetas

25 Una parte de una mezcla de material moldeable preparada según 1.1 o bien 1.2 se transfirió a la cámara de almacenamiento de una moldeadora neumática de machos H1 de Röper Gießereimaschinen GmbH, Viersen. El resto de la mezcla de material moldeable se guardó hasta el nuevo llenado de la moldeadora neumática de machos para la protección frente al secado en un recipiente cerrado cuidadosamente.

30 Desde la cámara de almacenamiento de la moldeadora neumática de machos se transportaron las mezclas de material moldeable por medio de aire comprimido (4 bar) en un útil de moldeo dotado de 2 grabados para la fabricación de probetas paralelepípedicas con las dimensiones 150x22,36x22,36 mm (las denominadas barras de Georg-Fischer). Para el curado se condujo durante 30 segundos 1 litro de CO₂ por el útil de moldeo.

35 A continuación se sacaron las probetas del molde y se determinaron sus resistencias tras tiempos predeterminados. El almacenamiento de las probetas hasta la determinación de la resistencia se realizó en el laboratorio a 23 °C y un 50 % de humedad relativa o bien en una cámara climatizada de la empresa Rubarth a 23 °C y un 98 % de humedad relativa.

3. Calentamiento de las probetas

40 En cada caso 2 de las probetas almacenadas a 23 °C/50 % de humedad del aire relativa por mezcla de material moldeable se almacenaron 10 min tras su fabricación durante 30 min en el horno de ventilación forzada a 150 °C. Tras la extracción del horno y tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente (1 h) se determinaron las resistencias.

4. Acabado de las probetas

4.1. Acabado con agua (revestimiento de material moldeable refractario)

50 En cada caso 4 probetas almacenadas a 23 °C/50 % de humedad del aire relativa por mezcla de material moldeable se sumergieron 10 min tras su fabricación durante 3 s en el acabado con agua Miratec DC 3 (producto comercial de ASK Chemicals GmbH) y se colocaron en el laboratorio para el secado sobre un soporte. Tras almacenamiento de 30 min se determinaron las resistencias de 2 probetas. Las otras dos probetas se almacenaron para completar el

secado del acabado durante 30 min en el horno de ventilación forzada a 150 °C. Tras la extracción del horno y tras enfriamiento hasta temperatura ambiente (1 h) se determinaron las resistencias.

4.2. Acabado con alcohol (revestimiento de material moldeable refractario)

En cada caso 4 probetas almacenadas a 23 °C/50 % de humedad del aire relativa por mezcla de material moldeable se sumergieron 10 min tras su fabricación durante 3 s en el acabado con alcohol Velvacoat GH 701 (producto comercial de ASK Chemicals GmbH) y se colocaron para el secado a 23 °C/50 % de humedad del aire relativa sobre un soporte. Tras el almacenamiento de 30 min y 24 h se determinaron las resistencias de en cada caso 2 probetas.

5. Prueba de resistencia

Como medida de las resistencias de las probetas se determinaron las resistencias a la flexión. Para ello se colocaron las probetas en un aparato de prueba de la resistencia de Georg-Fischer, equipado con un dispositivo de flexión de 3 puntos y se midió la fuerza (en N/cm²) que conducía a la rotura de las probetas.

Los resultados están enumerados en la tabla 2.

Tabla 2

	No de acuerdo con la invención	De acuerdo con la invención	De acuerdo con la invención
	1.1	1.2	1.3
Sin acabado, temperatura ambiente			
30 s	70/70	80/80	80/90
0,5 h	120/120	130/130	140/140
1 h	110/120	130/150	140/150
2 h	130/130	140/160	160/170
24 h	160/170	170/180	180/200
24 h / 98 % de humedad relativa	100/110	110/120	140/140
Sin acabado, 30 min 150 °	190/200	200/220	220/240
Acabado con agua			
30 min húmedo	100/100	120/120	130/140
30 min húmedo /30 min 150 °	150/150	190/200	210/220
Acabado con alcohol			
30 min secado al aire	100/110	100/120	130/130
24 h secado al aire	150/160	160/170	170/190

	De acuerdo con la invención	De acuerdo con la invención
	1.4	1.5
Sin acabado, temperatura ambiente		
30 s	80/90	90/90
0,5 h	110/120	160/170
1 h	160/180	170/180
2 h	170/180	190/200
24 h	190/200	220/240
24 h / 98 % de humedad relativa	110/130	150/150
Sin acabado, 30 min 150 °	220/220	280/290
Acabado con agua		
30 min húmedo	120/130	150/160
30 min húmedo /30 min 150 °	200/210	250/270

(continuación)

	De acuerdo con la invención	De acuerdo con la invención
	1.4	1.5
Acabado con alcohol		
30 min secado al aire	120/120	140/140
24 h secado al aire	180/190	190/200

Resultado:

- 5 De la tabla 2 se distingue que la adición de SiO_2 amorfo a las mezclas de material moldeable repercute ventajosamente en las resistencias a la flexión de las probetas. La acción del SiO_2 amorfo obtenido mediante descomposición térmica de ZrSiO_4 en ZrO_2 y SiO_2 (ejemplo 1.4 y 1.5) es a este respecto mayor que la del SiO_2 obtenido a partir de la preparación de silicio/ferrosilicio (ejemplo 1.2 y 1.3).

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de material moldeable para la fabricación de moldes o núcleos, que comprende al menos:

- 5 a) un material base moldeable refractario,
b) resoles alcalinos y agua como aglutinante o bien como componente de aglutinante y
c) SiO₂ amorfo como aditivo.

10 2. Mezcla de material moldeable según la reivindicación 1, en donde la mezcla de material moldeable puede prepararse mediante la puesta en contacto de un sistema de múltiples componentes de al menos los siguientes componentes (A), (B) y (F) que se encuentran espacialmente separados unos de otros:

- (A) SiO₂ amorfo en forma de polvo, sin agua y sin resol,
15 (B) un componente de aglutinante (B) que comprende el resol alcalino, agua y ningún SiO₂ amorfo y
(F) un componente refractario (F) que puede verse, que comprende un material base moldeable refractario y ningún resol.

20 3. Sistema de múltiples componentes para la fabricación de moldes o núcleos que comprende al menos los siguientes componentes (A), (B) y (F) que se encuentran espacialmente separados unos de otros:

- (A) SiO₂ amorfo en forma de polvo, sin agua y sin resol,
25 (B) un componente de aglutinante (B) que comprende el resol alcalino, agua y ningún SiO₂ amorfo y
(F) un componente refractario (F) que puede verse que comprende un material base moldeable refractario y ningún resol.

30 4. Mezcla de material moldeable y/o sistema de múltiples componentes según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el material base moldeable refractario comprende arena de cuarzo, de zirconio o de mena de cromo, olivina, vermiculita, bauxita, arcilla refractaria, perlas de vidrio, granulado de vidrio, microesferas huecas de silicato de aluminio y sus mezclas y que preferentemente está constituido en más del 50 % en peso por arena de cuarzo con respecto al material base moldeable refractario.

35 5. Mezcla de material moldeable y/o sistema de múltiples componentes según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde más del 80 % en peso, preferentemente más del 90 % en peso, y de manera especialmente preferente más del 95 % en peso, de la mezcla de material moldeable o bien del sistema de múltiples componentes es material base moldeable refractario.

40 6. Mezcla de material moldeable y/o sistema de múltiples componentes según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el material base moldeable refractario presenta un diámetro de partícula promedio de 100 μm a 600 μm, preferentemente de entre 120 μm y 550 μm, determinado mediante análisis de tamizado.

45 7. Mezcla de material moldeable y/o sistema de múltiples componentes según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el dióxido de silicio amorfo presenta una superficie determinada según BET de entre 1 y 200 m²/g, preferentemente mayor de igual a 1 m²/g y menor de igual a 30 m²/g, de manera especialmente preferente menor de igual a 15 m²/g.

50 8. Mezcla de material moldeable y/o sistema de múltiples componentes según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el dióxido de silicio amorfo se selecciona del grupo que está constituido por: ácido silícico precipitado, dióxido de silicio pirogénico preparado mediante hidrólisis de llama o en arco eléctrico, dióxido de silicio amorfo preparado mediante descomposición térmica de ZrSiO₄, dióxido de silicio preparado mediante oxidación de silicio metálico por medio de un gas que contiene oxígeno, polvo de vidrio de cuarzo con partículas esféricas, que se preparó mediante fusión y nuevo enfriamiento rápido a partir de cuarzo cristalino, y sus mezclas y preferentemente contiene o está constituido por dióxido de silicio amorfo preparado mediante descomposición térmica de ZrSiO₄.

55 9. Mezcla de material moldeable y/o sistema de múltiples componentes según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla de material moldeable y el sistema de múltiples componentes comprenden el dióxido de silicio amorfo en cantidades del 0,1 al 2 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 1,5 % en peso, en cada caso con respecto al material base moldeable.

60 10. Mezcla de material moldeable y/o sistema de múltiples componentes según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el dióxido de silicio amorfo presenta un contenido de agua inferior al 5 % en peso y de manera especialmente preferente inferior al 1 % en peso.

65 11. Mezcla de material moldeable y/o sistema de múltiples componentes según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en los que el dióxido de silicio amorfo presenta dióxido de silicio amorfo particulado y preferentemente un diámetro de partícula primario promedio determinado mediante dispersión de luz dinámica de entre 0,05 μm y 10 μm, en particular de entre 0,1 μm y 5 μm y de manera especialmente preferente de entre 0,1 μm y 2 μm.

- 5 12. Mezcla de material moldeable y/o sistema de múltiples componentes según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla de material moldeable y el sistema de múltiples componentes contienen los resoles en una cantidad del 1 % al 10 % en peso, preferentemente del 1 % al 5 % en peso y de manera especialmente preferente del 1 % al 4 % en peso, en cada caso con respecto al peso del material base moldeable.
13. Mezcla de material moldeable y/o sistema de múltiples componentes según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde los resoles pueden curarse con CO₂.
- 10 14. Mezcla de material moldeable y/o sistema de múltiples componentes según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla de material moldeable y el sistema de múltiples componentes contiene oxianiones, en particular del 1 % al 4 % en peso, en cada caso con respecto al aglutinante de resol, que comprende resol, agua y base, preferentemente como parte constituyente del componente (B).
- 15 15. Mezcla de material moldeable y/o sistema de múltiples componentes según la reivindicación 13, en donde los oxianiones contienen boro y/o aluminio, preferentemente los dos, y la relación atómica de Al : B asciende a de 0,05 : 1 a 1 : 1, preferentemente a 0,1 : 1.
- 20 16. Mezcla de material moldeable y/o sistema de múltiples componentes según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla de material moldeable y el sistema de múltiples componentes contienen entre el 10 % y el 40 % en peso de bases, preferentemente hidróxidos alcalinos, preferentemente como parte constituyente del componente (B), en particular entre el 10 % y el 35 % en peso de bases, de manera especialmente preferente hasta del 12 % al 25 % en peso.
- 25 17. Mezcla de material moldeable y/o sistema de múltiples componentes según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla de material moldeable y el sistema de múltiples componentes contienen agua como parte constituyente del componente (B) o bien del componente de aglutinante o bien exclusivamente como parte constituyente del componente (B), en particular del 25 % al 50 % en peso con respecto al peso del componente (B).
- 30 18. Mezcla de material moldeable y/o sistema de múltiples componentes según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde los resoles se usan en forma de una solución alcalina acuosa, preferentemente con una proporción de sólidos del 30 % al 75 % en peso y también independientemente de esto un valor de pH mayor de 12.
- 35 19. Mezcla de material moldeable o sistema de múltiples componentes según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde a la mezcla de material moldeable se añade un agente endurecedor, en particular al menos un éster que puede hidrolizarse de manera alcalina, preferentemente como parte constituyente del componente (B) o como componente adicional.
- 40 20. Procedimiento para la fabricación de moldes o núcleos que comprende:
- 45 - preparar la mezcla de material moldeable mediante la puesta en contacto y el mezclado de los materiales o bien los componentes de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 19,
- introducir la mezcla de material moldeable en un molde y
- curar la mezcla de material moldeable con introducción de dióxido de carbono en el molde.
- 50 21. Procedimiento para la fabricación de moldes o núcleos que comprende:
- preparar la mezcla de material moldeable mediante la puesta en contacto y el mezclado de los materiales o bien los componentes de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 19
i) que comprenden al menos un éster líquido a temperatura ambiente,
- introducir la mezcla de material moldeable en un molde y
- curar la mezcla de material moldeable con introducción
- 55 ii) de ésteres en forma de gas
en el molde, o bien existiendo conjuntamente las características i) y ii) o existiendo solo i) o ii).
- 60 22. Procedimiento según las reivindicaciones 20 o 21, en donde la mezcla de material moldeable se expone para el curado a una temperatura de 5 a 60 °C, preferentemente de 5 a 25 °C.
23. Molde o núcleo que pueden fabricarse según al menos una de las reivindicaciones 20 a 22 para la fundición de metal, en particular la fundición de hierro.