

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 849**

51 Int. Cl.:

C04B 28/14 (2006.01)

B22C 1/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2013 PCT/FR2013/051169**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2013 WO13178923**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2013 E 13728500 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 2855395**

54 Título: **Composición de escayola para moldes refractarios**

30 Prioridad:

30.05.2012 FR 1254957

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

16.09.2019

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN PLACO (100.0%)
34 Avenue Franklin Roosevelt
92282 Suresnes, FR**

72 Inventor/es:

**RETOT, HÉLÈNE;
PETIGNY, NATHALIE;
FOURDRIN, EMMANUEL y
THIOLIERE, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 724 849 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

Composición de escayola para moldes refractarios

La presente invención se refiere a composiciones de escayola destinadas a la fabricación de moldes de fundición refractarios que contienen un aditivo con alta conductividad térmica y alta superficie específica.

5 La fundición a la cera perdida es una técnica milenaria en la que una masa de escayola refractaria se vierte alrededor de un modelo de cera. Después del endurecimiento de la escayola, la cera se retira del molde (etapa de "desparafinado") por calentamiento. Después de la cocción y la puesta del molde a su temperatura, el metal líquido se vierte en el hueco dejado por el modelo de cera.

10 Técnicas similares utilizan modelos basados en materiales elastómeros, por ejemplo basados en silicona elastómera, que presentan la ventaja de ser reutilizables.

Para obtener piezas moldeadas de buena calidad, libres de defectos, es importante que el enfriamiento del metal se haga del modo lo más homogéneo posible. De hecho, en particular para el moldeo de piezas que comprenden partes relativamente gruesas, frecuentemente se observa una solidificación temprana del metal en el canal de alimentación. El tapón de metal sólido así formado bloquea el metal aún líquido, en el interior del molde, del baño de metal fundido e impide cualquier compensación de la contracción de la pieza por un aporte adicional de metal.

15 Los huecos que se forman entonces en el núcleo o en la superficie de la pieza metálica constituyen defectos llamados "rechupes".

La colada del metal fundido se debe realizar en un molde refractario perfectamente seco y generalmente precalentado. Si el molde contiene todavía zonas húmedas, existe el riesgo de evaporación instantánea del agua residual y de la formación de burbujas de gas que crean defectos en la pieza final. La etapa de secado y precalentamiento es crucial y tiene una duración bastante larga, difícil de acortar, de algunas horas. Para un secado rápido del molde, no solo es importante que la temperatura del molde sea lo más homogénea posible, sino que se debe garantizar que el material presente una microporosidad abierta que permita una buena evacuación del agua en forma de vapor. El parámetro utilizado comúnmente para cuantificar esta microporosidad es la permeabilidad intrínseca determinada como se describe en los ejemplos.

20 Para prevenir la formación de rechupes, es conocido aumentar la conductividad térmica de los moldes. La solicitud de patente FR 2845986 por ejemplo, propone así el aumento del contenido de alúmina de las composiciones de escayola para reemplazar una parte de la carga silícica. Este documento, sin embargo, no examina el aspecto de la permeabilidad intrínseca y la duración del secado y puesta a temperatura del molde antes de la colada.

30 La solicitud de patente CN101259514 describe un procedimiento para preparar moldes refractarios para la colada de metales. La composición contiene 20 a 35% de polvo de escayola, 3,2 a 10% de polvo de cuarzo, 50 a 60% de bauxita, 4 a 10% de polvo de talco y 1,5 a 5% de polvo de grafito, así como 0,1 a 0,3% de fibras de vidrio. Este documento menciona el acortamiento del tiempo de cocción del molde.

35 La solicitud de patente GB 2198125 describe composiciones de moldeo para fundición a la cera perdida para la fabricación de prótesis dentales. Las composiciones de moldeo comprenden un aglomerante mineral al que se ha añadido almidón en bruto y al menos un compuesto de metal de transición como agente de expansión.

La patente de EE.UU. 6.013.125 describe polvos de moldeo para la fundición a la cera perdida de metales, que contienen yeso, sílice y 0,5 a 10% de al menos un agente oxidante soluble en agua.

40 La solicitud de patente internacional WO 02/081122 describe composiciones de moldeo para la fundición a la cera perdida de metales que contienen, como aglomerante hidráulico, clínker de cemento Portland triturado exento de sulfato.

La solicitud de patente FR 2797869 describe composiciones acuosas de moldeo que comprenden un agregado refractario, un aglomerante hidráulico, opcionalmente un agente de fluidificación y un fundente.

45 En el contexto de su investigación para mejorar aún más las propiedades de los moldes refractarios producidos, la firma solicitante ha descubierto que era posible acortar aún más el tiempo de cocción de los moldes y promover la homogeneidad térmica de los moldes antes y después de la colada del metal, utilizando aditivos que son buenos conductores térmicos y que presentan una superficie específica elevada. Hasta donde sabe la firma solicitante, este último parámetro no se ha tenido hasta ahora en cuenta al seleccionar los ingredientes de una composición de moldeo para moldes refractarios.

50 La firma solicitante ha comprobado, en particular, que la selección de aditivos con alta conductividad térmica y alta superficie específica permitía obtener, incluso para concentraciones de aditivos relativamente bajas, inferiores a 5% en peso, tiempos de cocción incluso más cortos que con aditivos que tienen una conductividad térmica equivalente, pero una superficie específica significativamente más baja.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere, por lo tanto, a una composición mineral pulverulenta para la preparación de moldes de fundición, que comprende

(a) de 20 a 90% en peso de escayola,

(b) de 10 a 80% en peso de un componente inorgánico a base de sílice y/o alúmina, y

5 (c) de 0,5 a 4,8% en peso, de un polvo mineral que presenta una conductividad térmica (λ) a 20°C, comprendida entre 20 y 500 W/(m.K) y una superficie específica BET comprendida entre 12 y 50 m²/g,

estando basados estos porcentajes en el peso total de la suma de los componentes (a), (b) y (c).

La presente invención tiene igualmente por objeto el uso de dicha composición mineral para la fabricación de moldes de fundición refractarios, y más particularmente un procedimiento de fabricación de un molde de fundición, que

- 10 comprende:
- el mezclamiento de una composición mineral pulverulenta, tal como la definida anteriormente, con agua para obtener una composición fluida,
 - la colada de la composición fluida en un molde que contiene un modelo de la pieza a moldear,
 - el fraguado de la composición mezclada y, después el completo endurecimiento, y
 - 15 - la eliminación del modelo o separación del modelo y del molde obtenido.

Finalmente, el objeto de la invención es un molde de fundición que se puede obtener por el procedimiento descrito anteriormente.

Los ingredientes (a) y (b) son materiales utilizados convencionalmente para la fabricación de moldes refractarios y se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente US 2004/0256081.

20 El componente mineral a base de sílice y/o alúmina se elige preferiblemente del grupo formado por sílice amorfa, sílice cristalina, tal como cuarzo y cristobalita, alúmina, cordierita y chamotas refractarias a base de mullita, siendo el cuarzo un componente (b) particularmente preferido. Se utilizarán preferiblemente polvos finos que tengan una granulometría tal que el tamaño medio de partículas sea inferior a 1 mm, preferiblemente inferior a 0,5 mm y en particular inferior a 200 μ m.

25 El componente (b) se usa preferiblemente en una cantidad de 30 a 75%, especialmente de 40 a 70% en peso, basado en el peso total de la suma de los componentes (a), (b) y (c). El componente (b) es ventajosamente mayoritario con relación al componente (a). En efecto, mientras menos escayola contenga la composición, menos agua se necesitará y más rápido será el secado. Sin embargo, se necesitará una cantidad suficiente de escayola (aglomerante) para conferir a los moldes suficiente resistencia mecánica.

30 Como se explicó en la introducción, el componente (c) debe tener tanto una alta conductividad térmica como una elevada superficie específica.

La conductividad térmica a 20°C se determina según la norma ISO 8894 en una muestra compactada del ingrediente (c).

La conductividad térmica (λ) a 20°C del polvo mineral (c) está comprendida entre 20 y 500 W/(m.K).

35 Como ejemplos de materiales que presentan conductividades térmicas adecuadas se pueden citar grafito, óxido de zinc, carburos de silicio, de boro, de circonio o de wolframio, nitruros de titanio, de aluminio, de galio o de indio, y metales seleccionados entre níquel, hierro y cobre. De estos, se prefieren grafito (24 W/(m.K)), carburo de silicio (490 W/(m.K)) y los metales seleccionados entre níquel (90 W/(m.K)), hierro (80 W/(m.K)) y cobre (400 W/(m.K)), y en particular carburo de silicio y grafito.

40 Otros materiales minerales que tienen conductividades adecuadas se pueden encontrar en las tablas publicadas, por ejemplo, en el *Handbook of Chemistry and Physics*.

La superficie específica del componente (c) se determina de una manera conocida de acuerdo con el método BET por adsorción de nitrógeno. Está comprendida entre 12 y 50 m²/g, en particular entre 15 y 40 m²/g e idealmente entre 20 y 30 m²/g.

45 El diámetro mediano (D₅₀) de las partículas del polvo mineral (c), determinado por granulometría láser, es ventajosamente superior a 1 μ m, preferiblemente comprendido entre 2 y 500 μ m, más preferiblemente comprendido entre 5 y 250 μ m, e incluso más preferiblemente comprendido entre 10 y 200 μ m y en particular entre 20 y 150 μ m.

Finalmente, el polvo mineral que forma el componente (c) presenta ventajosamente una densidad aparente comprendida entre 0,02 y 0,3 g/cm³, en particular entre 0,03 y 0,2 g/cm³.

En un modo de realización particularmente preferido de la presente invención, el componente (c) es grafito expandido o grafito expandido re-comprimido, o una de sus mezclas.

5 La fabricación de grafito expandido se describe, por ejemplo, en la patente EP1491497 y los grafitos expandidos se comercializan, por ejemplo, bajo la denominación "ABG" por la compañía Superior Graphite, bajo la denominación "Expanded Graphite Powder" por la compañía Handan Universe New Building Ltd., y bajo la denominación "Expanded Graphite" por la compañía Kaiyu Industrial Ltd.

El grafito expandido re-conprimido, también denominado grafito expandido compactado, es comercializado con el nombre "Ecophit® G" por la sociedad SGL Group - The Carbon Company.

10 Su uso en placas de escayola destinadas a la construcción se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente US 2007/0031704. En este documento, el grafito expandido compactado se usa en una concentración comprendida entre 5 y 50% en peso para aumentar la conductividad térmica de las placas. El límite inferior de este intervalo se considera, en el párrafo [0061] de dicho documento, que se encuentra por debajo del umbral de percolación, estimado en alrededor del 10 al 15%. En vista de la enseñanza de dicho documento del estado de la técnica, la firma solicitante se sorprendió al comprobar que, a concentraciones significativamente inferiores a este umbral de percolación, la presencia de grafito expandido y/o grafito expandido compactado aumentó, no solo la difusividad de los moldes refractarios preparados, sino que también permitió un acortamiento importante de la duración del secado y la toma de temperatura de los moldes, como se mostrará más adelante en los ejemplos.

15 El componente (c), y en particular el grafito expandido, compactado o no, se usa preferiblemente en las composiciones de la presente invención en una proporción de 1,5 a 4,5% en peso, en particular de 2 a 4,5 % en peso.

20 La composición de la presente invención puede contener, además de los componentes (a), (b) y (c), hasta 30% en peso, basado en el peso total de los componentes (a) + (b) + (c), de uno o varios aditivos minerales (componente (d)), diferentes de los ingredientes (a), (b) y (c). Estos aditivos se eligen preferiblemente del grupo formado por bolas de vidrio, expandidas o no, escamas de vidrio, fibras minerales y vermiculita, preferiblemente en el grupo formado por bolas de vidrio expandidas y fibras de vidrio.

25 Finalmente, la composición de la invención puede incluir, por supuesto, diversos aditivos funcionales tales como retardadores del fraguado, aceleradores de fraguado, agentes fluidificantes, agentes espesantes, agentes humectantes, agentes hidrófugos, tales como siliconas o ceras, agentes limitantes de la expansión durante el fraguado, inhibidores de la deformación, agentes antiespumantes, agentes anti-decantación, agentes espumantes, estabilizadores de espuma, bactericidas, fungicidas, agentes de ajuste del pH o agentes colorantes.

30 Durante la preparación de los moldes refractarios, todos los ingredientes se mezclan con una cantidad adecuada de agua. Esta cantidad de agua es ventajosamente tal que la relación en peso de agua/materia seca está comprendida entre 0,2 y 0,6, preferiblemente entre 0,3 y 0,5.

35 Esta preparación fluida se vierte en un recipiente que contiene el modelo de la pieza a moldear. Este modelo es convencionalmente de cera (procedimiento de la cera perdida), pero se pueden usar también modelos de elastómeros, por ejemplo de silicona, que se pueden retirar del molde después de su endurecimiento y reutilizar.

40 La composición endurecida y desmoldeada se deja ventajosamente que cristalice, dejándola reposar en condiciones ambientes durante un período de al menos igual a aproximadamente 2 horas, preferiblemente comprendido entre 2 y 4 horas. Al final de esta etapa de cristalización, se coloca en una estufa, preferiblemente ventilada, controlada termostáticamente a una temperatura comprendida generalmente entre 200°C y 800°C, preferiblemente entre 200°C y menos de 600°C.

45 La duración de la cocción (secado y puesta a su temperatura) depende, por supuesto, del tamaño y la compacidad de los moldes. Cuanto más grandes y compactos sean los moldes, más conviene aumentar el tiempo de cocción. Por supuesto, es posible proceder por escalones de temperatura.

La eliminación del modelo se puede hacer al final de la etapa de cristalización, por ejemplo, cuando se trata de un modelo de silicona, o durante la etapa de cocción cuando se trata, por ejemplo de un modelo de cera.

50 Gracias a la presencia de un aditivo buen conductor térmico y a la alta superficie específica como ha se descrito anteriormente, el molde de fundición preparado de esta manera presenta ventajosamente una difusividad térmica a temperatura ambiente comprendida entre 0,2 y 2 mm²/s, preferentemente entre 0,3 y 1,5 mm²/s, en particular entre 0,7 y 1,2 mm²/s.

La colada del metal se realiza de preferencia inmediata y preferiblemente después del final de la cocción sobre el molde caliente.

El enfriamiento del molde después de la colada se puede hacer simplemente dejándolo en reposo a temperatura ambiente, pero también es posible prever un enfriamiento activo o una combinación de estos dos modos de realización.

5 Gracias a la elevada difusividad del molde, no solo se acorta el tiempo de cocción de los moldes refractarios, sino también el tiempo de enfriamiento.

Ejemplo

Se preparan cinco composiciones minerales mezclando los siguientes ingredientes:

Tabla 1: Cantidades en masa y fracciones en volumen de los ingredientes de cinco composiciones minerales para moldes refractarios

	Composición A1 (invención)	Composición A2 (invención)	Composición B (comparativa)	Composición C1 (comparativa)	Composición C2 (comparativa)
Sílice extrafina	1000 g (44%)	817 g (33%)	864 g (37,4%)	1034 (45,5%)	680 (34%)
Sílice fina	470 g (20,5%)	385 g (15,5%)	406,5 (17,6%)	486 (21,5%)	320 (16%)
Escayola alfa	780 g (33%)	1263 g (49%)	792 g (33%)	778 (33%)	1000 g (50%)
Ecophit® GFG50*	48 g (2,5%)	-	-	-	-
Grafito expandido superfino**	-	34 g (2,5%)	-	-	-
Grafito SLP50***	-	-	236 g (12 %)	-	-
Total	2300 g (100%)	2500 g (100%)	2300 g (100%)	2300 g (100%)	2000 g (100%)
<p>*Polvo de grafito expandido y comprimido vendido por la sociedad SGL Group - The Carbon Company (más del 95% de carbono, diámetro mediano (D₅₀) = 100 µm, superficie específica 20 - 25 m²/g, densidad aparente 0,05 - 0,1 g/cm³)</p> <p>**Polvo de grafito expandido (no compactado) comercializado por la sociedad Handan Universe New Building Ltd, superficie específica 25 m²/s</p> <p>***Polvo de grafito vendido por la sociedad Timrex, diámetro mediano (D₅₀) = 22 µm, superficie específica 3 - 7 m²/g, densidad aparente 0,4 g / cm³)</p>					

10 Cada uno de estos polvos se mezcla con una cantidad de agua de manera que la relación en masa escayola/agua sea igual a 1,3. Las composiciones fluidas obtenidas se vierten en moldes de formas adecuadas para obtener las probetas utilizadas para la caracterización de las muestras endurecidas.

El tiempo de secado hasta 200°C se determina de la siguiente manera:

15 Se preparan por moldeo muestras de forma troncocónica que presentan, en su base, un diámetro comprendido entre 90 y 100 mm y una altura de 120 mm. Después del endurecimiento de la composición, las muestras se desmoldean y se dejan durante 2 horas a temperatura ambiente. Luego se colocan en un horno controlado por termostato a 250°C. Un termopar en el centro de cada muestra permite seguir continuamente el aumento de temperatura. Para cada muestra, se determina el tiempo requerido para llevar el núcleo de la muestra a una temperatura de 200°C.

20 La difusividad térmica se determina de la siguiente manera: Muestras de 40 mm x 40 mm x 15 mm se secan a 45°C y se pintan de negro. Cada muestra se aísla al nivel de la dimensión menor (15 mm). Una de las caras cuadradas se calienta con una lámpara de flash y la energía térmica emitida por la cara opuesta se mide con la ayuda de un detector de infrarrojos en función del tiempo. El termograma así obtenido permite calcular la difusividad a temperatura ambiente mediante el método de Levenberg-Marquart.

25 La permeabilidad intrínseca se determina midiendo la permeabilidad del material a los gases, de acuerdo con la norma ISO 8841: 1991, para diferentes presiones (P). La permeabilidad intrínseca corresponde a la intersección del gráfico Permeabilidad = f(1/P) con la ordenada (1/P = 0). Cuanto mayor sea la permeabilidad intrínseca, se puede esperar un secado más rápido del molde refractario.

El diámetro medio de los poros se determina por porosimetría de mercurio.

30 La Tabla 2 a continuación muestra los resultados de estas caracterizaciones para las dos composiciones de acuerdo con la invención y las tres composiciones comparativas de la Tabla 1.

Tabla 2

	Composición A1 (invención)	Composición A2 (invención)	Composición B (comparativa)	Composición C1 (comparativa)	Composición C2 (comparativa)
Tiempo de secado hasta 200°C (minutos)	176	200	207	219	250
Difusividad a temperatura ambiente (mm ² /s)	0,99	0,83	0,76	ND*	0,57
Permeabilidad intrínseca (10 ⁻¹⁴ m ²)	6,5	ND*	3,4	7,7	3,3
Diámetro medio de los poros	4,3	ND*	2,75	ND*	2,8
*No determinado					

5 Se comprueba que las dos composiciones (A1 y A2) de acuerdo con la invención que contienen 2,5% en volumen de un polvo de grafito con una alta superficie específica proporcionan muestras que se pueden secar mucho más rápidamente que una muestra obtenida con una composición exenta de polvo de grafito (las Composiciones C1 y C2 respectivamente). Los comportamientos de las dos muestras de acuerdo con la invención (A1 y A2) son también mejores que los obtenidos con una composición comparativa (Composición B) que contiene 12% en volumen de un polvo de grafito que presenta una superficie específica relativamente más baja.

10 Se puede observar también que la presencia de grafito comparativo (grafito no expandido, diámetro mediano (D₅₀) = 22 µm, superficie específica 3 - 7 m²/g, densidad aparente 0,4 g/cm³) en la composición B reduce significativamente la permeabilidad intrínseca del molde con respecto a la composición C1. La disminución de esta permeabilidad intrínseca es considerablemente menor para la composición A1 que contiene un grafito expandido.

REIVINDICACIONES

1. Composición mineral para la preparación de moldes de fundición, que comprende
- (a) de 20 a 90% en peso de escayola,
- (b) de 10 a 75% en peso de un componente mineral a base de sílice y/o alúmina, y
- 5 (c) de 0,5 a 4,8%, preferiblemente entre 1,5 y 4,5% en peso, y en particular entre 2 y 4,5% en peso de un polvo mineral que presenta una conductividad térmica (λ) a 20°C, comprendida entre 20 y 500 W/(m.K) y una superficie específica BET comprendida entre 12 y 50 m²/g,
- estando basados estos porcentajes en el peso total de la suma de los componentes (a), (b) y (c).
- 10 2. Composición mineral según la reivindicación 1, caracterizada por que el polvo mineral (c) es un polvo de grafito, preferiblemente un polvo de grafito expandido o un polvo de grafito expandido compactado.
3. Composición mineral según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el diámetro mediano (D_{50}) del polvo mineral (c), determinado por granulometría láser, está comprendido entre 5 y 250 μ m, preferiblemente entre 10 y 200 μ m y en particular entre 20 y 150 μ m.
- 15 4. Composición mineral según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la superficie específica BET del polvo mineral (c) está comprendida entre 15 y 40 m²/g y en particular entre 20 y 30 m²/g.
5. Composición mineral según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el polvo mineral (c) presenta una densidad aparente comprendida entre 0,02 y 0,3 g/cm³, preferiblemente entre 0,03 y 0,2 g/cm³.
- 20 6. Composición mineral según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el componente mineral (b) a base de sílice y/o de alúmina se elige en el grupo formado por sílice, alúmina, cordierita o una chamota refractaria a base de mullita.
7. Composición mineral según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene además hasta 30% en peso, de uno o varios aditivos elegidos preferiblemente en el grupo formado por bolas de vidrio, expandido o no, escamas de vidrio, fibras minerales y vermiculita, preferiblemente en el grupo formado por bolas de vidrio expandidas y fibras de vidrio.
- 25 8. Procedimiento de fabricación de un molde de fundición, que comprende:
- el mezclamiento de la composición mineral según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes con agua de modo que se obtiene una composición fluida,
- 30 - la colada de la composición fluida en un molde que contiene un modelo de la pieza a moldear,
- el fraguado de la composición mezclada y, después el endurecimiento completo, y
- la eliminación del modelo o separación del modelo y del molde obtenido.
9. Molde de fundición susceptible de ser obtenido por el procedimiento de la reivindicación 8.
- 35 10. Molde de fundición según la reivindicación precedente, caracterizado por que presenta una difusividad térmica a temperatura ambiente comprendida entre 0,2 y 2 mm²/s, preferiblemente entre 0,3 y 1,5 mm²/s, en particular entre 0,7 y 1,2 mm²/s.