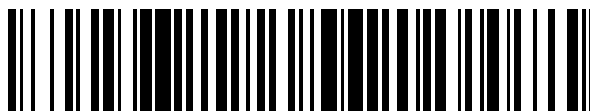


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 822**

51 Int. Cl.:

B22C 1/02 (2006.01)

B22C 1/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2014 PCT/DE2014/000306**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14202042**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2014 E 14738720 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 3010669**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de mezclas de material de moldeo que contienen litio a base de un aglutinante inorgánico para la preparación de moldes y núcleos para la fundición de metal**

30 Prioridad:

17.06.2013 DE 102013106276

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

19.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DETERS, HEINZ;
LINCKE, HANNES y
RESCH, RONJA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 731 822 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

Procedimiento para la preparación de mezclas de material de moldeo que contienen litio a base de un aglutinante inorgánico para la preparación de moldes y núcleos para la fundición de metal

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de mezclas de material de moldeo a base de aglutinantes inorgánicos para la preparación de moldes y núcleos para la fundición de metal, que comprende al menos un material básico de moldeo refractario, uno o más compuestos de litio, por lo menos vidrio soluble como aglutinante inorgánico y dióxido de silicio amorfo como aditivo. Además, la invención se refiere a un aglutinante inorgánico que contiene litio, así como a un procedimiento para la preparación de moldes y núcleos utilizando las mezclas de material de moldeo preparadas según el procedimiento anterior.

Estado de la técnica

15 Los moldes de colada están hechos esencialmente de moldes o moldes y núcleos juntos, que representan los moldes negativos de la pieza fundida que va a prepararse. Estos núcleos y moldes consisten a este respecto en un material refractario, por ejemplo arena de cuarzo y un aglutinante adecuado, los cuales imparten una resistencia mecánica suficiente al molde de colada después de retirarlo de la herramienta de moldeo. El material básico de moldeo refractario está preferentemente en una forma de flujo libre para que se pueda verter en un molde hueco

20 adecuado y compactarse ahí. Mediante el aglutinante se produce una cohesión sólida entre las partículas del material básico de moldeo, de modo que el molde de colada obtenga la estabilidad mecánica requerida.

Los moldes de colada deben cumplir distintos requisitos. Primero, durante el propio proceso de colada, debe tener una fuerza y resistencia a la temperatura suficientes como para recibir el metal líquido en la cavidad formada por el uno o más moldes de colada (parciales). Después del comienzo del proceso de solidificación, la estabilidad mecánica de la pieza fundida está asegurada por una capa de metal solidificada que se forma a lo largo de las paredes del molde de colada.

30 El material del molde de colada debe ahora desintegrarse bajo la influencia del calor emitido por el metal de tal manera que pierde su resistencia mecánica, es decir, eliminando la cohesión entre las partículas individuales del material refractario. Idealmente, el molde de colada se divide de nuevo en una arena fina que se puede retirar fácilmente de la pieza fundida.

35 Puesto que los moldes de colada están expuestos a cargas térmicas y mecánicas muy altas durante el proceso de colada, los errores pueden ocurrir en la superficie de contacto entre el metal líquido y el molde de colada, por ejemplo por agrietamiento del molde de colada o por penetración del metal líquido en la estructura del molde de colada. Usualmente, por tanto, aquellas superficies del molde entran en contacto con el metal líquido, provisto de un recubrimiento protector, que también se conoce como unto de revestimiento.

40 Así, mediante estos recubrimientos, la superficie del molde de colada se puede modificar y adaptar a las propiedades del metal que van a procesarse. Así, el unto de revestimiento se puede mejorar mediante la apariencia de la pieza fundida generándose una superficie suave, debido a que mediante el unto de revestimiento se compensan las irregularidades que se provocan por el tamaño de las partículas del material de moldeo. En la fundición de hierro y acero a veces se forman formas defectuosas en la superficie de la pieza fundida, tales como una superficie cicatrizada, áspera o mineralizada, descamaciones, hoyuelos, agujeros o agujeros de alfiler o depósitos blancos o negros.

50 Si ocurren los errores descritos anteriormente, el procesamiento posterior elaborado de la superficie de la pieza fundida se requiere con el fin de conseguir las propiedades superficiales deseadas. Esto requiere etapas de trabajo adicionales y con ello una disminución de la productividad y un aumento de los costes. Si se producen defectos en las superficies de la pieza fundida que son poco o nada accesibles, esto también puede conducir a una pérdida de la pieza fundida.

55 Además, el unto de revestimiento puede influir en la pieza fundida metalúrgicamente transfiriéndose los aditivos selectivamente a la superficie de la pieza fundida a través del unto de revestimiento, mejorando las propiedades superficiales de la pieza fundida.

60 Además, los baños de núcleo forman una capa que aísla químicamente el molde de colada del metal líquido durante la colada. De esta manera, cualquier adhesión entre la pieza fundida y el molde de colada se evita, de tal manera que la pieza fundida puede retirarse del molde de colada sin dificultades. Sin embargo, el unto de revestimiento puede también usarse para controlar la transferencia de calor entre el metal líquido y el molde de colada sistemáticamente, por ejemplo para causar el desarrollo de cierta estructura metálica mediante la velocidad de enfriamiento.

65 Un unto de revestimiento usualmente consiste de un material refractario inorgánico y un aglutinante, que se disuelve o suspende en un disolvente adecuado, por ejemplo agua o alcohol. Cuando es posible, debe evitarse la aplicación

de baños de núcleos que contienen alcohol y en su lugar utilizar sistemas acuosos, ya que los disolventes orgánicos causan emisiones durante el proceso de secado.

5 Ambos aglutinantes tanto orgánicos como inorgánicos pueden ser utilizados para preparar moldes, cuyo curado puede efectuarse en cada caso mediante procedimientos fríos o calientes. Como procedimiento frío se denominan a este respecto aquellos procedimientos que se llevan a cabo esencialmente sin calentamiento de la herramienta de moldeo usada para la preparación del núcleo, generalmente a temperatura ambiente por una reacción que se lleva a cabo. El curado se lleva a cabo por ejemplo de tal modo que un gas se hace pasar a través de la mezcla de material de moldeo que va a ser curado y a este respecto desencadena una reacción química. En procedimientos calientes, 10 la mezcla de material de moldeo, después del moldeo, se calienta, por ejemplo, por la herramienta de moldeo caliente, hasta una temperatura lo suficientemente alta como para expulsar el disolvente contenido en el aglutinante y/o iniciar una reacción química a través de la que se cura el aglutinante.

15 Debido a sus propiedades técnicas, los aglutinantes orgánicos actualmente tienen la mayor importancia en el mercado. Sin embargo, independientemente de su composición, tienen la desventaja de que se descomponen durante la fundición y a este respecto emiten a veces cantidades considerables de materiales nocivos tales como benceno, tolueno y xileno. Adicionalmente, la fundición de aglutinantes orgánicos generalmente conduce al olor y molestia del humo. En algunos sistemas se producen emisiones no deseadas incluso en la fabricación y/o almacenamiento de moldes de colada. A pesar de que las emisiones pudieron reducirse, no pueden evitarse 20 completamente en aglutinantes orgánicos.

Por esta razón, en los últimos años la actividad de investigación y desarrollo se ha volcado de nuevo con los aglutinantes inorgánicos para mejorar adicionalmente estos y las propiedades de los productos de los moldes y núcleos así preparados.

25 Los aglutinantes inorgánicos se han conocido durante mucho tiempo, especialmente a base de vidrios solubles. Su uso más amplio fue en los años 50 y los años 60 del siglo 20, pero con la llegada de los aglutinantes orgánicos modernos perdieron rápidamente importancia. Para el curado de los vidrios solubles están disponibles tres procedimientos distintos.

30

- El paso de un gas, por ejemplo CO₂, aire o una combinación de ambos,
- la adición de agentes de curado líquidos o sólidos, por ejemplo ésteres, y
- el curado térmico, por ejemplo en el procedimiento de caja caliente o mediante tratamiento con microondas.

35 El curado térmico del vidrio soluble se menciona, por ejemplo, en el documento US 5.474.606, en donde se describe un sistema aglutinante que consiste de vidrio soluble alcalino y silicato de aluminio.

Sin embargo, el uso de sistemas aglutinantes inorgánicos se asocia a menudo con otros inconvenientes, que se describen en detalle en las siguientes realizaciones.

40 Una desventaja de los aglutinantes inorgánicos es que los moldes de colada preparados a partir de éstos presentan fuerzas relativamente bajas. Esto es particularmente evidente inmediatamente después de la retirada del molde de colada de la herramienta. Las fuerzas en ese momento, que también se conocen como fuerzas calientes, son particularmente importantes para la preparación de partes moldeadas complicadas y/o de paredes delgadas y su manipulación segura. Sin embargo, la fuerza fría, es decir, la fuerza después del curado completo del molde de colada, es un criterio importante para que pueda prepararse la pieza fundida deseada con la precisión de dimensión 45 requerida.

50 Además, la viscosidad relativamente alta de los aglutinantes inorgánicos en comparación con los orgánicos tiene efectos desventajosos en su aplicación en la producción en serie automatizada de partes fundidas.

Debido a que una viscosidad más alta está acompañada por una fluidez reducida de la mezcla de material de moldeo, los moldes huecos delicados, tales como los que se requieren por ejemplo para preparar partes moldeadas complicadas y/o de pared delgada, no pueden ser compactadas suficientemente.

55 Otra desventaja importante de los aglutinantes inorgánicos es su relativamente baja estabilidad de almacenamiento a una humedad atmosférica elevada. La cantidad de humedad atmosférica se expresa a este respecto de manera porcentual a una temperatura determinada por la humedad atmosférica relativa, o en g/m³ por la humedad atmosférica absoluta. La estabilidad de almacenamiento de moldes de colada, que se prepararon por curado en caliente y con el uso de aglutinantes inorgánicos disminuye claramente en particular a una humedad atmosférica absoluta de 10 g/m³, lo cual es notable a través de la disminución intensificada de las fuerzas de los moldes de colada, en particular aquellos preparados por curado en caliente, durante el almacenamiento. Este efecto es atribuible, en particular, en el caso de curado en caliente, a una reacción inversa de la policondensación con el agua del aire, lo que lleva a un ablandamiento de los puentes del aglutinante.

65 La pérdida de fuerza en tales condiciones de almacenamiento se asocia a veces con la aparición de las

denominadas grietas de almacenamiento. Mediante la disminución de la fuerza se debilita la estructura del molde de colada, lo que en algunos puntos, en áreas de alta tensión mecánica, pueden causar una ligera rotura del molde de colada.

5 Además de la estabilidad de almacenamiento a una humedad atmosférica elevada, los núcleos que se curaron con calor mediante el uso de un aglutinante inorgánico, poseen una resistencia baja en comparación con aglutinantes orgánicos con respecto a revestimientos de material de moldeo a base de agua tal como por ejemplo baños de núcleo. Es decir, sus fuerzas se reducen enormemente por el recubrimiento, por ejemplo con un unto de revestimiento acuoso, y este procedimiento puede ser implementado en la práctica solo con gran dificultad.

10 La patente EP 1802409 B1 divulga que las fuerzas más altas y estabilidad de almacenamiento mejorada se puede lograr mediante el uso de un material básico de moldeo refractario, un aglutinante basado en vidrio soluble, y una proporción de un dióxido de silicio amorfo en forma de partículas. Como procedimientos de curado se describe en detalle en particular el curado en caliente. Otra posibilidad para aumentar la estabilidad de almacenamiento es el uso de compuestos orgánicos de silicio, como se expone por ejemplo en el documento US 6017978.

15 Como Owusu informó, la estabilidad de almacenamiento de los aglutinantes inorgánicos en particular plantea un problema en el caso del curado en caliente, mientras que los moldes de colada que se curaron con CO_2 son significativamente más resistentes con respecto a altos niveles de humedad atmosférica (Owusu, AFS Transactions, Vol. 88, 1980, pp. 601-608). Owusu da a conocer que la estabilidad de almacenamiento se puede aumentar mediante la adición de aditivos inorgánicos tales como Li_2CO_3 o ZnCO_3 . A este respecto, Owusu asume que la baja solubilidad de estos aditivos y los altos números de hidratación de los cationes contenidos tienen un impacto positivo en la estabilidad del gel de silicato, y por lo tanto en la estabilidad de almacenamiento del aglutinante de vidrio soluble. Sin embargo, el mejorar la estabilidad de almacenamiento mediante la modificación de la composición del aglutinante inorgánico líquido no se investiga en esta publicación.

20 La mejora de la resistencia a la humedad de los aglutinantes de vidrio soluble se describe en el documento DE 2652421 A1 y el documento US 4347890. El documento DE 2652421 A1 se dirige a este respecto en particular a diversos procedimientos para preparar aglutinantes que contienen litio a base de soluciones de silicato alcalino acuoso. Los aglutinantes descritos en el documento DE 2652421 A1 se caracterizan por una relación en peso de Na_2O y/o K_2O : Li_2O : SiOSiO_2 en el intervalo de 0,80 a 0,99: 0,01 - 0,20: 2,5 - 4,5, lo que se corresponde con una proporción de cantidad de material $\text{Li}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ de 0,02 - 0,44 y una relación molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de 1,8 - 8,5. A este respecto $[\text{M}_2\text{O}]$ denota la suma de las cantidades de material de los óxidos alcalinos. Los aglutinantes descritos ahí tienen una resistencia al agua mejorada, es decir, que no tienden a absorber agua de la atmósfera, como pudo demostrarse por estudios gravimétricos. Aunque la preparación de moldes de colada se enlista como una posible aplicación, no se hacen declaraciones respecto a las fuerzas de los moldes preparados, mucho menos a su estabilidad de almacenamiento.

30 El documento US 4347890 describe un procedimiento para la preparación de un aglutinante inorgánico que consiste en una solución acuosa de vidrio soluble y una solución de un compuesto de litio, prefiriéndose en este caso en particular hidróxido de litio y silicato de litio. El compuesto de litio se añade para aumentar la estabilidad de la humedad del aglutinante. El aglutinante de silicato alcalino de acuerdo con el documento US 4347890 presenta a este respecto una proporción de cantidad de material $\text{Li}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ ($\text{M}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) de 0,05 - 0,44.

45 **Problemas del estado de la técnica y planteamiento del problema**

Los sistemas aglutinantes inorgánicos conocidos hasta ahora para fines de colada presentan aún margen de mejora. Sobre todo es deseable desarrollar un sistema aglutinante inorgánico que:

50 a) permita la preparación de moldes de colada que son estables durante el almacenamiento incluso a alta humedad atmosférica. Una estabilidad de almacenamiento adecuada es especialmente deseable para permitir el almacenamiento de moldes por periodos más largos después de su preparación y así se extiende la ventana de procesamiento del proceso de fabricación.

55 b) alcance un nivel de fuerza correspondiente que es necesario en un proceso de fabricación automatizado, en particular la fuerza caliente o fuerza fría suficiente.

c) con un material básico de moldeo proporcione una buena mezcla de material de moldeo de fluida, de tal manera que se posibilitan incluso moldes de colada con geometría compleja. Dado que la fluidez de la mezcla de material de moldeo es directamente dependiente de la viscosidad del aglutinante, esta debe ser reducida lo más que se pueda.

60 d) permita la preparación de moldes de colada con estabilidad mejorada de los núcleos preparados comparado con los revestimientos de material de moldeo con un contenido de agua en el líquido vehicular de por lo menos 50 % de peso. A este respecto, el líquido vehicular es el constituyente del revestimiento de material de moldeo que puede ser evaporado a 160° y una presión normal (1013 mbar). Debido a que los revestimientos de material de moldeo a base de agua son preferentes desde el punto de vista ambiental y por razones de seguridad ocupacional, también es deseable usarlos para moldes de colada que fueron preparados con aglutinantes inorgánicos.

e) esté asociado con costes bajos para las coladas, debido a que se pretende que el aglutinante sea únicamente de un solo uso. En particular, la proporción de litio en el aglutinante debe ser seleccionado para ser bajo, debido a que los costes de los compuestos de litio se han incrementado considerablemente recientemente debido a la demanda creciente.

5 Por consiguiente, la invención se basa en el objetivo de proporcionar una mezcla de material de moldeo o un aglutinante para la preparación de moldes de colada para el procesamiento de metal, que puede cumplir los requisitos (a) a (e).

10 Sumario de la invención

Este objetivo se consigue mediante un procedimiento para la preparación de mezclas de material de moldeo, mediante aglutinantes o el procedimiento para la preparación de moldes de colada y núcleos con las características de las respectivas reivindicaciones independientes. Los perfeccionamientos ventajosos son objeto de las reivindicaciones de patente dependientes o serán descritas a continuación.

15 Se ha encontrado sorprendentemente que mediante el uso de una mezcla de material de moldeo que contiene litio, que se basa en un aglutinante inorgánico que tiene una proporción de cantidad de material definida $[Li_2O_{\text{activo}}]/[M_2O]$ (M = metal alcalino) y una relación molar definida $[SiO_2]/[H_2O]$ tiene cada uno como se define más adelante, los objetivos descritos anteriormente son significativamente mejor resueltos.

En particular, la mezcla de material de moldeo se caracteriza por que los moldes de fundición producidos a partir de esta tienen una estabilidad de almacenamiento aumentada junto con un alto nivel de fuerza. Al mismo tiempo los moldes de colada preparados con la mezcla de material de moldeo son más estables comparado con los revestimientos de material de moldeo a base de agua, es decir, revestimientos de material de moldeo con un contenido de agua en el líquido vehicular de por lo menos 50 % en peso. Estas propiedades positivas se asocian con una menor viscosidad del aglutinante y por lo tanto una capacidad de flujo mejorada de la mezcla de material de moldeo. Lo que es sorprendente es que estas ventajas solo se pueden lograr si la relación molar de $[Li_2O_{\text{activo}}]/[M_2O]$ y la relación molar $[SiO_2]/[M_2O]$ está dentro de ciertos límites bien definidos y simultáneamente dióxido de silicio amorfo particulado se añade a la mezcla de material de moldeo.

En comparación con el estado de la técnica, las mezclas de material de moldeo posibilitan las coladas, los moldes de colada con una estabilidad de almacenamiento suficiente y una mayor estabilidad frente a recubrimientos de material de moldeo a base de agua, sin tener que permitir inconvenientes en términos de sus fuerzas o de la fluidez de la mezcla de material de moldeo.

La mezcla de material de moldeo presenta:

- un material básico de moldeo refractario; y
- SiO_2 amorfo particulado y
- vidrio soluble como aglutinante inorgánico
- uno o más compuestos de litio,

45 en donde la relación molar $[Li_2O_{\text{activo}}]/[M_2O]$ en la mezcla de material de moldeo asciende a de 0,030 a 0,17, preferentemente de 0,035 a 0,16 y con preferencia especial de 0,040 a 0,14, y la relación molar $[SiO_2]/[M_2O]$ a de 1,9, a 2,47, preferentemente de 1,95 a 2,40 y particularmente preferentemente de 2 a 2,30.

De acuerdo con la presente invención $[SiO_2]$, $[M_2O]$ y $[Li_2O_{\text{activo}}]$ tienen siempre el siguiente significado:

- 50 $[M_2O]$ la cantidad de material en moles de metal alcalino M, calculada como M_2O , donde finalmente solo los siguientes compuestos entran en el cálculo: silicatos alcalinos amorfos, óxidos de metal alcalino e hidróxidos de metal alcalino, incluyendo hidratos de los mismos, en donde Li entra en el cálculo como parte de M sin un factor de actividad,
- 55 $[Li_2O_{\text{activo}}]$ la cantidad de material en moles de Li, calculada como Li_2O , donde finalmente solo los siguientes compuestos entran en el cálculo: silicatos de litio amorfos, óxidos de litio e hidróxido de litio, incluyendo sus hidratos, de acuerdo con el diagrama que sigue con consideración a los factores de actividad.
- 60 $[SiO_2]$ la cantidad de material en moles de Si, calculada como SiO_2 , en donde finalmente solo los siguientes compuestos entran en el cálculo: silicatos alcalinos amorfos.

La mezcla de material de moldeo para preparar moldes de colada para el procesamiento de metal preferentemente se puede preparar según una forma de realización por la unión de al menos los siguientes tres componentes, inicialmente separados uno de otro:

- componente (F) comprende un material básico de moldeo refractario y ningún vidrio soluble;
- componente (B) comprende un vidrio soluble como aglutinante inorgánico y ningún SiO₂ amorfo particulado añadido;
- componente (A) comprende SiO₂ amorfo particulado como componente aditivo así como dado el caso uno o más compuestos de litio como sólido y ningún vidrio soluble.

5

10

El componente (A) se denomina aditivo. De acuerdo con esta forma de realización de la invención, el componente (B) que incluye el componente (A) presenta una relación molar $[Li_2O_{\text{activo}}]/[M_2O]$ de 0,030 a 0,17; preferentemente de 0,035 a 0,16 y particularmente preferentemente de 0,040 a 0,14, y $[SiO_2]/[M_2O]$ de 1,9 a 2,47, preferentemente de 1,95 a 2,40 y en particular preferentemente de 2 a 2,30.

15

Sorprendentemente, se ha encontrado que la actividad de acuerdo con la invención de los compuestos de litio depende de la manera en que los compuestos de litio utilizados se introducen, y así los compuestos anteriores presentan diferente actividad. Este hecho se toma en consideración para definir un contenido activo $[Li_2O_{\text{activo}}]$ que define el contenido de litio más allá de la definición de los compuestos activos, usando los factores de actividad mencionados de la siguiente manera (esquema):

20

$[Li_2O_{\text{activo}}] = 1 * \text{silicatos de litio amorfos, que se añaden a través del componente aglutinante inorgánico (B), calculado como moles } Li_2O, +$

$1 * \text{óxido de litio, que se añade a través del componente aglutinante inorgánico (B), calculado como moles } Li_2O, +$

25

$1 * \text{hidróxido de litio, que se añade a través del componente aglutinante inorgánico (B), calculado como mol } Li_2O, +$

30

$0,33 \text{ silicatos de litio amorfos, que no se añaden a través del aglutinante (B), calculado como moles de } Li_2O, +$

$0,33 * \text{óxido de litio, que no se añadió a través del aglutinante inorgánico (B), calculado como mol } Li_2O, +$

35

$0,33 * \text{hidróxido de litio, que no se añadió a través del aglutinante (B), calculado como moles } Li_2O (* = \text{multiplicado})$

incluidos sus hidratos. En cada caso 0,33 o 1 es el factor de actividad (molar).

40

Las definiciones anteriores para $[M_2O]$, $[SiO_2]$ y $[Li_2O_{\text{activo}}]$ se aplican a todas las formas de realización y categorías de la presente invención, incluida por ejemplo la definición para $[K_2O]/[M_2O]$.

45

Sorprendentemente, se encontró que con respecto al contenido de $[Li_2O]$ molar calculado tienen que usarse tres veces más silicatos de litio amorfos (molar), óxido de litio o hidróxido de litio cuando estos compuestos se añaden a través del componente aditivo, comparado con la cantidad de material molar de silicato de litio amorfo, óxido de litio o hidróxido de litio, que se añaden a través del componente aglutinante inorgánico (B), donde estos se disuelven generalmente/preferentemente.

50

De manera especialmente preferente, el/los compuesto/s de litio se disuelve/n completamente en el componente aglutinante inorgánico (B). Un componente (B) de este tipo contiene vidrio soluble como aglutinante inorgánico y presenta

- una relación molar $[SiO_2]/[M_2O]$ de 1,9 a 2,47, preferentemente de 1,95 a 2,40 y de manera especialmente preferente de 2 a 2,30 y

55

- una relación molar $[Li_2O_{\text{activo}}]/[M_2O]$ de 0,030 a 0,17, preferentemente de 0,035 a 0,16, y de manera especialmente preferente de 0,040 a 0,14.

El componente aditivo consiste de uno o más sólidos, en particular en la forma de un polvo de flujo libre. Preferentemente, todos los compuestos de litio que contribuyen al contenido de $[Li_2O_{\text{activo}}]$ están presentes en el componente B.

60

Descripción detallada de la invención

65

Los materiales usuales para preparar moldes de colada se pueden usar como material básico de moldeo refractario (a continuación de manera abreviada material básico de moldeo). Por ejemplo, arena de cuarzo, circón o cromo, olivino, vermiculita, bauxita y tierra refractaria son adecuados. No es necesario usar exclusivamente nueva arena. En aras de la conservación de los recursos y evitar costes de desperdicio es incluso ventajoso utilizar la mayor

proporción posible de arena usada regenerada.

Por ejemplo, una arena adecuada se describe en el documento WO 2008/101668 A1 (= US 2010/173767 A1). También son adecuados los materiales regenerados, que se obtienen por lavado y posterior secado. Los materiales regenerados obtenidos por tratamiento puramente mecánico también se pueden usar. Por regla general, los materiales regenerados se pueden reemplazar por lo menos aproximadamente 70 % en peso de la nueva arena, preferentemente al menos aproximadamente 80 % en peso y de manera especialmente preferente al menos aproximadamente 90 % en peso.

El diámetro medio de los materiales básicos de moldeo está generalmente entre 100 μm y 600 μm , preferentemente 120 μm y 550 μm y más preferentemente entre 150 μm y 500 μm . El tamaño de partícula puede ser determinado, por ejemplo, mediante el cribado de acuerdo con DIN 66165 (Parte 2).

Además, los materiales de moldeo artificiales también pueden usarse como materiales básicos de moldeo, en particular como aditivo a materiales básicos de moldeo arriba mencionados pero también como material básico de moldeo exclusivo, tal como por ejemplo perlas de vidrio, gránulos de vidrio, los materiales básicos de moldeo de cerámica esféricos conocidos con la denominación "cerabeads" o "carboaccucast" o microesferas huecas de silicato de aluminio (las denominadas *microspheres*). Estas microesferas huecas de silicato de aluminio se comercializan, por ejemplo, por Omega Minerals Germany GmbH, Norderstedt, con la denominación "Omega-Spheres". Los productos correspondientes también están disponibles en PQ Corporation (EE. UU.) con la denominación de "Extendspheres".

Se descubrió en ensayos de colada con aluminio que al usar los materiales básicos de moldeo artificiales, especialmente perlas de vidrio, gránulos de vidrio o microesferas, se quedó menos arena de moldeo adherida a la superficie de metal después de la colada que con el uso de arena de cuarzo. El uso de materiales básicos de moldeo artificiales, por lo tanto, posibilita la producción de superficies de fundición más lisas, no siendo requerido un costoso tratamiento posterior por chorro, o por lo menos en una medida considerablemente menor.

A este respecto no es necesario formar todo el material básico de moldeo a partir de materiales básicos de moldeo artificiales. La proporción preferente de los materiales básicos de moldeo es de por lo menos aproximadamente 3 % en peso, de manera especialmente preferente al menos aproximadamente 5 % en peso, en particular preferentemente al menos aproximadamente 10 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 15 % en peso, de manera especialmente preferente al menos aproximadamente 20 % en peso, en cada caso referido a la cantidad total de material básico de moldeo refractario.

Como n componente adicional, la mezcla de material de moldeo comprende un aglutinante inorgánico a base de soluciones de silicato alcalino. Las soluciones acuosas de silicatos alcalinos, en particular silicatos de litio, sodio y potasio, que también se denominan vidrio soluble, se usan también como aglutinantes en otras áreas, por ejemplo en la construcción.

La preparación de vidrio soluble se lleva a cabo por ejemplo a escala industrial mediante la fusión de arena de cuarzo y carbonatos alcalinos a temperaturas de 1350 °C a 1500 °C. El vidrio soluble inicialmente se obtiene en la forma de un vidrio sólido fragmentado, que se disuelve en agua bajo la influencia de la temperatura y la presión. Un procedimiento adicional para la preparación de vidrios solubles plantea la disolución directa de arena de cuarzo con sosa cáustica.

La solución de silicato alcalino resultante puede ajustarse a continuación a la relación molar deseada $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ por adición de hidróxidos alcalinos y/o óxidos alcalinos, así como hidratos de los mismos. Además, la composición de la solución de silicato alcalino se puede ajustar mediante la disolución de silicatos alcalinos con una composición diferente. En adición a las soluciones de silicato alcalino, también se pueden usar los silicatos alcalinos que contienen agua, presentes también en este caso en forma sólida, tal como por ejemplo los grupos de productos Kasolv, Britesil o Pyramid de PQ Corporation.

Los aglutinantes también pueden basarse en vidrios solubles, que contienen más de uno de los iones alcalinos mencionados. Además, los vidrios solubles también pueden contener iones polivalentes, tales como por ejemplo boro o aluminio (vidrios solubles correspondientes se describen, por ejemplo, en el documento EP 2305603 A1 (= US 2012/196736 A1)).

Los aglutinantes que contienen litio o la mezcla de material moldeo que contiene litio se prepara añadiendo un compuesto de litio, a saber, silicato de litio amorfo, Li_2O y/o LiOH a un aglutinante inorgánico. El silicato de litio amorfo, Li_2O y LiOH aquí también incluye sus hidratos. El compuesto de litio se puede añadir ya sea en forma de polvo o en una solución o suspensión acuosa. En una forma de realización preferida, el aglutinante que contiene litio es una solución homogénea de los compuestos de litio descritos anteriormente en el aglutinante de acuerdo con la invención.

Además, la adición del compuesto de litio a la mezcla de material de moldeo también puede llevarse a cabo

exclusivamente a través del componente (A), el aditivo, pero es preferente agregar compuesto de litio por lo menos parcialmente, preferentemente exclusivamente, a través del componente (B), el aglutinante inorgánico.

Sorprendentemente, se encontró que con la mezcla de material de moldeo pueden prepararse moldes de colada con estabilidad de almacenamiento distintivamente mejorada así como una estabilidad mejorada comparado con los revestimientos de material de moldeo a base de agua y como siempre fuerzas inmediatas altas y fuerzas frías, como se requieren para la producción en serie automatizada. Además, el componente (B), el aglutinante inorgánico, de acuerdo con la invención se caracteriza por una baja viscosidad y con ello una alta fluidez de mezcla de material de moldeo preparada con ello, comparado con el estado de la técnica.

Sin embargo, el efecto de acuerdo con la invención solo se pudo observar cuando la relación molar $[Li_2O_{activo}]/[M_2O]$ así como la relación molar $[SiO_2]/[M_2O]$ recae dentro de ciertos límites y los compuestos de litio antes mencionados se utilizan. El efecto positivo del litio en la estabilidad de humedad de moldes de colada preparados a partir de las mezclas de material de moldeo, incluso a bajas concentraciones, no ha sido explicado. Sin estar atado a esta teoría, los inventores parten de que el radio iónico pequeño de Li^+ en caso de carga constante tiene un efecto estabilizador en la estructura del silicato.

Como es habitual para los aglutinantes inorgánicos a base de silicatos alcalinos, la composición del componente aglutinante inorgánico de acuerdo con la invención se especifica en términos de las proporciones de SiO_2 , K_2O , Na_2O , Li_2O y H_2O .

La relación molar $[Li_2O_{activo}]/[M_2O]$ de la mezcla de material de moldeo, de los componentes aglutinante inorgánico y aditivo o del aglutinante inorgánico solo es mayor o igual a 0,030, preferentemente mayor que o igual a 0,035, y de manera especialmente preferente mayor que o igual a 0,040. Los límites superiores recaen en menos de o igual a 0,17, preferentemente menor que o igual a 0,16, y de manera especialmente preferente menos que o igual a 0,14. Los valores límites superior e inferior mencionados anteriormente se pueden combinar según se desee.

Al mismo tiempo, la relación molar $[SiO_2]/[M_2O]$ de la mezcla de material de moldeo, de los componentes aglutinante inorgánico y aditivo o del aglutinante inorgánico solo es mayor o igual a 1,9, preferentemente mayor que o igual a 1,95 y de manera especialmente preferente mayor que o igual a 2.

El límite superior para la relación molar $[SiO_2]/[M_2O]$ es menor que o igual a 2,47, preferentemente menor que o igual a 2,40. y de manera especialmente preferente menor que o igual a 2,30. Los valores límite superior e inferior preferentes se pueden combinar de manera discrecional.

Los aglutinantes inorgánicos preferentemente presentan una proporción de sólidos mayor que o igual a 20 % en peso, preferentemente mayor que o igual a 25 % en peso, de manera especialmente preferente mayor que o igual a 30 % en peso y en particular preferentemente mayor que o igual a 33 % en peso. Los límites superiores para el contenido de sólidos de los vidrios solubles preferidos se sitúan en menos de o igual a 55 % en peso, preferentemente menos de o igual a 50 % en peso, de manera especialmente preferente menos de o igual a 45 % de peso y en particular preferentemente menos de o igual a 42 % en peso. La proporción de sólidos a este respecto es como la proporción de peso de M_2O y SiO_2 .

[0062] En una forma de realización preferida el aglutinante inorgánico de acuerdo con la presente invención contiene tanto silicatos de litio amorfos como vidrios solubles y potasio. Los vidrios solubles que contienen potasio presentan una viscosidad más baja en comparación con los vidrios solubles puros de sodio o de sodio-litio. Los vidrios solubles de potasio-sodio-litio mezclados especialmente preferentes según la invención combinan, por tanto, la ventaja de una estabilidad de humedad elevada con un nivel de humedad alto simultáneamente y una baja adicional de la viscosidad. Los valores de viscosidad bajos son en particular indispensables para la producción en serie automatizada para garantizar una buena fluidez de la mezcla de material de moldeo y así posibilitar geometrías de núcleo incluso complejas. El contenido de potasio del aglutinante inorgánico de acuerdo con la invención, sin embargo, no puede ser muy alto, debido al excesivo alto contenido de potasio que afectará negativamente en la estabilidad de almacenamiento de los moldes de colada preparados.

Preferiblemente, la relación molar $[K_2O]/[M_2O]$ en el aglutinante inorgánico, en particular en el componente B, es mayor que 0,03, de manera especialmente preferente mayor que 0,06 y en particular preferentemente mayor que 0,1. Para el límite superior se obtiene de la proporción de cantidad de material $[K_2O]/[M_2O]$, un valor de menos que o igual a 0,25, preferentemente menos que o igual a 0,2 y de manera especialmente preferente menos que o igual a 0,15. Los valores límite superior e inferior mencionados anteriormente se pueden combinar según se desee. Finalmente, los siguientes compuestos son introducidos en el cálculo de $[K_2O]$: silicatos de potasio amorfos, óxidos de potasio e hidróxidos de potasio, incluidos sus hidratos.

Dependiendo del uso y del nivel de fuerza deseado, se usa más del 0,5 % en peso, preferentemente más del 0,75 en % de peso, y de manera especialmente preferente más del 1 % en peso del aglutinante de acuerdo con la invención. Los límites superiores se sitúan en este caso en menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 4 % en peso y de manera especialmente preferente menos del 3,5 % en peso. Estos datos se refieren en cada caso al

material básico de moldeo. La indicación del % en peso se refiere a este respecto al aglutinante inorgánico con una proporción de sólidos como se indica arriba, es decir, la indicación del % en peso incluye el diluyente.

5 Referido a la cantidad de silicatos alcalinos, calculado como M_2O y SiO_2 , que se añaden al material básico de moldeo con el aglutinante inorgánico de acuerdo con la invención, sin consideración del diluyente, la cantidad del aglutinante usado es de 0,2 a 2,5 % en peso, preferentemente 0,3 a 2 % de peso con respecto al material básico de moldeo, donde M_2O tiene el significado indicado arriba.

10 En otra forma de realización, el aglutinante de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente boratos alcalinos. Los boratos alcalinos como constituyentes de aglutinantes de vidrios solubles se desvelan, por ejemplo, en el documento GB 1566417, donde se usan para la complejación de carbohidratos. Las cantidades de adición típicas de los boratos alcalinos son de 0,5 % en peso a 5 % en peso, preferentemente entre 1 % en peso y 4 % en peso, y de manera especialmente preferente entre 1 % en peso y 3 % en peso, referido al peso del aglutinante.

15 Una proporción de SiO_2 amorfo particulado en la forma de componente aditivo está añadida a la mezcla de material de moldeo para incrementar el nivel de fuerza de los moldes de colada preparados con tales mezclas de material de moldeo. Un incremento en las fuerzas de los moldes de colada, especialmente el incremento en sus fuerzas en caliente, puede ser ventajoso en el proceso de fabricación automatizado. El dióxido de silicio amorfo particulado tiene un tamaño de partícula preferentemente de menos de 300 μm , preferentemente menos de 200 μm , en particular preferentemente menos de 100 μm . El tamaño de partícula se puede determinar por análisis de cribado. El residuo de cribado del SiO_2 amorfo particulado en una pasada a través de una criba con 125 μm de anchura de la malla (120 malla) asciende preferentemente a no más de 10 % en peso, de manera especialmente preferente a no más de 5 % en peso y de manera muy especialmente preferente a no más de 2 % en peso.

25 La determinación del residuo de cribado se efectúa a este respecto según el procedimiento de cribado a máquina descrito en la norma DIN 66165 (parte 2), en donde se usa adicionalmente un anillo de cadena como ayuda de cribado.

30 El SiO_2 amorfo usado preferentemente según la presente invención tiene un contenido de agua de menos de 15 % en peso, en particular menos de 5 % en peso, y de manera especialmente preferente menos de 1 % en peso. En particular, el SiO_2 amorfo se usa como un polvo vertible.

35 Los ácidos silícicos sintéticamente preparados y surgidos naturalmente se pueden usar como SiO_2 amorfo. Sin embargo, este último, conocido por ejemplo por el documento DE 102007045649, no son preferidas, debido a que generalmente contienen fracciones cristalinas nada despreciables y por lo tanto son clasificados como carcinógenos.

40 Por *sintético* se entiende SiO_2 amorfo que no ocurre naturalmente, sino que la preparación comprende una reacción química (iniciada por humanos), por ejemplo para la preparación de soluciones de dióxido de silicio por procesos de intercambio de iones a partir de soluciones de silicatos alcalinos, la precipitación de soluciones de silicato alcalino, la hidrólisis por llama de tetracloruro de silicio en la preparación de ferrosilicio y silicio. El SiO_2 amorfo preparado por el procedimiento mencionado al final también se conoce como SiO_2 pirogénico.

45 Ocasionalmente, por SiO_2 amorfo sintético se entiende solo ácido silícico precipitado (n.º CAS 112926-00-8) y SiO_2 preparado por hidrólisis por llama (dióxido de silicio pirogénica, dióxido de silicio ahumada, n.º CAS 112945-52-5), en donde el producto preparado durante la producción de ferrosilicio o silicio se denomina únicamente SiO_2 amorfo (humo de dióxido de silicio, microsílíce, n.º CAS 69012-64-12). Para los fines de la presente invención, en el caso del producto preparado durante la producción de ferrosilicio o silicio se entiende como SiO_2 amorfo sintético.

50 Preferentemente se usan ácidos silícicos de precipitación y SiO_2 pirogénico, es decir, preparado por hidrólisis de llama o en arco eléctrico. En particular preferentemente se usan SiO_2 amorfo preparado mediante la descomposición de $ZrSiO_4$ (véase el documento DE 102012020509) así como SiO_2 preparado mediante oxidación de Si metálico por medio de un gas que contiene oxígeno (véase el documento DE 102012020510).

55 Es preferente también polvo de vidrio de cuarzo (principalmente SiO_2 amorfo), que se preparó mediante fundición y nuevo enfriamiento rápido de cuarzo cristalino, de modo que las partículas están presentes en forma esférica y no astilladas (véase el documento DE 102012020511). El tamaño de partícula primario medio del dióxido de silicio amorfo sintético puede ascender a entre 0,05 μm y 10 μm , en particular entre 0,1 μm y 5 μm y de manera especialmente preferente entre 0,1 μm y 2 μm .

60 El tamaño de partícula primario puede determinarse, por ejemplo, con ayuda de dispersión de luz dinámica (por ejemplo, Horiba LA 950) así como comprobarse mediante imágenes de microscopio electrónico de barrido (imágenes de microscopio electrónico de barrido con por ejemplo Nova NanoSEM 230 de la empresa FEI). Para evitar aglomeraciones de partículas se dispersan las muestras antes de las mediciones de tamaño de partícula en un baño de ultrasonidos dispersas en agua. Además, con ayuda de las imágenes de microscopio electrónico de barrido pudieron hacerse visibles detalles de la forma de la partícula primaria en el orden de magnitud de hasta 0,01 mm. Para las mediciones SEM, las muestras de SiO_2 se dispersaron en agua destilada y luego se aplicaron a un

soporte de aluminio cubierto con cinta de cobre antes de que el agua se evaporara.

Con preferencia el tamaño de partícula primario medio asciende a entre 0,05 mm y 10 mm, medido con dispersión de luz dinámica (por ejemplo, Horiba LA 950) así como dado el caso comprobado mediante imágenes de

5

microscopio electrónico de barrido. Además, se determinó la superficie específica del dióxido de silicio amorfo desde el punto de vista sintético con ayuda de mediciones de absorción de gas (procedimiento de BET) según la norma DIN 66131. La superficie específica del SiO₂ amorfo desde el punto de vista sintético se sitúa con preferencia entre 1 y 35 m²/g, preferentemente entre 1 y 17 m²/g y en particular preferentemente entre 1 y 15 m²/g. Dado el caso pueden mezclarse también productos, por ejemplo para obtener mezclas de manera dirigida con determinadas distribuciones de tamaño de partícula.

10

En función del tipo de producción y productor puede variar mucho la pureza del SiO₂ amorfo. Como adecuados han resultado tipos con un contenido de por lo menos 85 % en peso de SiO₂, preferentemente de por lo menos 90 % en peso y de manera especialmente preferente de por lo menos 95 % en peso.

15

En función de la aplicación y el nivel de fabricación deseado se usan entre 0,1 % en peso y 2 % en peso del SiO₂ amorfo particulado, con preferencia entre 0,1 % en peso y 1,8 % en peso, de manera especialmente preferente entre 0,1 % en peso y 1,5 % en peso, en cada caso referido al material básico de moldeo.

20

La relación de vidrio soluble con respecto a óxido de metal particulado y en particular SiO₂ amorfo puede variarse dentro de límites amplios. Esto ofrece la ventaja, de mejorar enormemente las fuerzas iniciales de los núcleos, es decir, la fuerza inmediatamente después de la extracción desde la herramienta, sin influir significativamente en las fuerzas finales. Esto es de gran interés sobre todo en la fundición de metal ligero. Por un lado, se desean altas fuerzas iniciales para transportar los núcleos tras su preparación sin problemas o poder ensamblarlos hasta dar paquetes de núcleo completos, por otro lado estas fuerzas finales no deberían ser demasiado altas para evitar dificultades en la descomposición de núcleos después de la fundición, es decir, el material básico de moldeo debería poder retirarse tras la colada sin problemas de espacios huecos del molde de fundición.

25

30

En referencia al peso del aglutinante (incluidos diluyentes o disolventes), el SiO₂ amorfo particulado en la mezcla de material de moldeo está contenido con preferencia en una proporción de 2 a 60 % en peso, de manera especialmente preferente de 3 a 55 % en peso y en particular preferentemente entre 4 y 50 % en peso.

35

La adición del SiO₂ amorfo puede efectuarse de acuerdo con el documento EP 1802409 B1 tanto antes como después de la aplicación de aglutinante directamente al ignífugente, aunque también puede prepararse, como se describe en el documento EP 1884300 A1 (= US 2008/029240 A1), primero una mezcla previa del SiO₂ con por lo menos una parte del aglutinante o soda cáustica y esta añadirse por mezcla al ignífugente. El aglutinante o la proporción de aglutinante, dado el caso aún presente, no usado/a para la mezcla previa, puede añadirse al ignífugente antes o después de la adición de la mezcla previa o junto con esta.

40

En una forma de realización adicional puede estar añadido al componente de aditivo sulfato de bario para mejorar adicionalmente la superficie de la pieza fundida, en particular en fundición de metal ligero, tal como fundición de aluminio. El sulfato de bario puede ser sulfato de bario fabricado sintéticamente como también natural, es decir, puede estar añadido en forma de minerales que contienen sulfato de bario, tal como espato pesado o barita.

45

Esto, como también otras características del sulfato de bario adecuado así como la mezcla de material de moldeo preparada con este se describen con más detalle en el documento DE 102012104934 y su contenido de divulgación se manifiesta así por referencia también para la divulgación del presente derecho de protección.

50

En una forma de realización adicional, el componente de aditivo de la mezcla de material de moldeo puede comprender además por lo menos óxidos de aluminio y/o óxidos mixtos de aluminio/silicio en forma particulada u óxidos de metal del aluminio y circonio en forma particulada, como se describen en más detalle en el documento DE 102012113073 o el documento DE 102012113074 - en la medida en que los aditivos divulgados ahí también son considerados como componentes de la presente divulgación de propiedad intelectual. Mediante aditivos de este tipo pueden obtenerse tras la fundición de metal piezas fundidas, en particular de hierro o acero con una calidad superficial muy alta, de modo que después de la retirada del molde de colada se requiere solo un bajo procesamiento posterior, o incluso ninguno, de la superficie de la pieza fundida.

55

En una forma de realización adicional, el componente de aditivo de la mezcla de material de moldeo puede comprender un compuesto que contiene fósforo. Un aditivo de este tipo es preferente en secciones de pared muy delgada de un molde de colada y en particular en núcleos, dado que de esta manera puede aumentarse la estabilidad térmica de los núcleos o de la sección de pared delgada del molde de colada. Esto es importante en particular porque el metal líquido durante la fundición incide en una superficie oblicua y ahí debido a la presión metalostática elevada ejerce un fuerte efecto de erosión o puede conducir a deformaciones en particular de secciones de pared delgada del molde de colada. Los compuestos de fósforo adecuados no influyen a este

60

65

respecto, o no en gran medida, en el tiempo de procesamiento de las mezclas de material de moldeo de acuerdo con la invención. Los representantes adecuados así como sus cantidades de adición están descritos en el documento WO 2008/046653 A1 de manera detallada y estas se hacen valer en este sentido también para la divulgación del presente derecho de protección.

5 La proporción preferente del compuesto que contiene fósforo, referido al material básico de moldeo, asciende a entre 0,05 y 1,0 % en peso y preferentemente a entre 0,1 y 0,5 % en peso.

10 En una forma de realización adicional pueden estar añadidos a la mezcla de material de moldeo con el componente de aditivo compuestos orgánicos (de acuerdo con el documento EP 1802409B1 y WO2008/046651). Un aditivo bajo de compuestos orgánicos puede ser ventajoso para aplicaciones especiales, por ejemplo para regular la expansión térmica de la mezcla de material de moldeo curada. No obstante, uno de este tipo no se prefiere, dado que esto está unido a su vez con emisiones de CO₂ y otros productos de pirólisis.

15 Los aglutinantes que contienen agua presentan en comparación con aglutinantes a base de disolventes orgánicos generalmente una peor fluidez. Esto significa que las herramientas de moldeo con pasajes estrechos y varias desviaciones son más difíciles de llenar. Como consecuencia de ello pueden poseer los núcleos secciones con compactación insuficiente, lo que puede conducir de nuevo en caso fundición a errores en la colada. De acuerdo con una forma de realización ventajosa, el componente de aditivo de la mezcla de material de moldeo contiene una proporción de lubricantes en forma de pequeñas placas, en particular grafito o MoS₂. De manera sorprendente se ha demostrado que en caso de una adición de lubricantes de este tipo, en particular de grafito, también pueden prepararse moldes complejos con secciones de pared delgada, en donde los moldes de colada de manera continua presentan una densidad y fuerza uniformemente altas, de modo que en el caso de colada esencialmente no se observaron errores de fundición. La cantidad del lubricante en forma de pequeñas placas añadido, en particular grafito, asciende con preferencia a de 0,05 a 1 % en peso, de manera especialmente preferente a de 0,05 a 0,5 % en peso, referido al material básico de moldeo.

20 En lugar del o adicionalmente al lubricante en forma de pequeña placa pueden usarse sustancias de acción superficial, en particular tensioactivos, en el componente aglutinante inorgánico, que mejoran asimismo aún más la fluidez de la mezcla de material de moldeo. Los representantes adecuados de estos compuestos están descritos, por ejemplo, en el documento WO 2009/056320 A1 (=US 2010/0326620 A1). Se mencionan en este caso en particular tensioactivos con ácido sulfúrico o grupos de ácido sulfónico. Otros representantes adecuados así como las cantidades de adición respectivas se describen en el documento WO 2009/056320 A1 de manera detallada y estas se hacen vales en este sentido también para la divulgación del presente derecho de propiedad.

35 Además de los constituyentes mencionados, la mezcla de material de moldeo puede comprender otros aditivos. Por ejemplo pueden añadirse medios de separación que simplifican la disolución de los núcleos a partir de la herramienta de moldeo. Los medios de separación adecuados son, por ejemplo, estearato de calcio, ésteres de ácido graso, ceras, resinas naturales, resinas alquídicas especiales. Siempre que estos medios de separaciones sean solubles en aglutinante no se separan de este incluso después de un almacenamiento más largo, sobre todo a bajas temperaturas, pueden estar contenidos ya en el componente aglutinante, aunque también representan una parte del aditivo.

40 Además, también se pueden añadir silanos a la mezcla de material de moldeo, por ejemplo para aumentar aún más la estabilidad de almacenamiento de los núcleos y/o su fuerza con respecto a revestimientos de material de moldeo a base de agua. De acuerdo con otra forma de realización preferente, la mezcla de material de moldeo contiene, por tanto, una proporción de por lo menos un silano. Como silanos pueden usarse, por ejemplo, aminosilanos, epoxisilanos, mercaptosilanos, hidroxisilanos y ureidosilanos. Son ejemplos de silanos de este tipo γ -aminopropil-trimetoxisilano, γ -hidroxipropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropil-trimetoxisilano, γ -mercaptopropil-trimetoxisilano, γ -glicidoxipropil-trimetoxisilano, β -(3,4-epoxicicloherxil)-trimetoxisilano, N- β -(aminoetil)- γ -aminopropil-trimetoxisilano así como sus compuestos análogos de trietoxi. Los silanos mencionados, en particular los aminosilanos, pueden estar a este respecto también prehidrolizado. Con respecto al aglutinante se usan normalmente aproximadamente de 0,1 % en peso a 2 % en peso de silano, con preferencia aproximadamente de 0,1 % en peso a 1 % en peso.

55 Si la mezcla de material de moldeo contiene silanos, se efectúa su adición habitualmente en la forma en que se introducen de antemano en el aglutinante. No obstante, pueden añadirse también al material de moldeo.

60 En la preparación de la mezcla de material de moldeo se dispone previamente el material básico de moldeo refractario en un mezclador y después en primer lugar se añade el componente líquido y se mezcla con el material básico de moldeo refractario hasta que se ha configurado en los granos del material básico de moldeo refractario una capa uniforme del aglutinante.

65 La duración de mezclado se selecciona de tal modo que se efectúa una mezcla interior del material básico de moldeo refractario y componente líquido. La duración de mezclado depende de la cantidad de la mezcla de material de moldeo así como del agregado de mezcla usado. Se prefiere la duración de mezclado entre 1 y 5 minutos. Con el movimiento preferentemente adicional de la mezcla se añade/n entonces el/los componente/s sólido/s en forma del

- dióxido de silicio amorfo y dado el caso más materiales sólidos en forma de polvo y después se sigue mezclando la mezcla. También en este caso la duración de mezclado depende de la cantidad de la mezcla de material de moldeo que va a prepararse así como del agregado de mezcla usado. Preferentemente se selecciona la duración de mezclado entre 1 y 5 minutos. Por un componente líquido se entiende tanto una mezcla de distintos componentes
- 5 Líquidos como la totalidad de todos los componentes individuales líquidos, en donde los últimos pueden proporcionarse juntos o también uno tras otro a la mezcla de material de moldeo. En la práctica se ha comprobado que en primer lugar los (otros) componentes sólidos se añaden al material básico de moldeo refractario, se mezclan y solo entonces se suministran el/los componente/s líquido/s a la mezcla para mezclar entonces de nuevo.
- 10 La mezcla de material de moldeo se lleva a continuación al molde deseado. A este respecto se aplican procedimientos habituales para el moldeo. Por ejemplo puede dispararse la mezcla de material de moldeo por medio de una máquina disparadora de núcleos con ayuda de aire comprimido a la herramienta de moldeo. Otra posibilidad consiste en permitir que la mezcla de material de moldeo fluya libremente desde el mezclador a la herramienta de moldeo y ahí se compacte por agitación, apisonamiento o prensado.
- 15 La mezcla de material de moldeo puede curarse en principio por todos los procedimientos de curado conocidos para vidrios solubles tal como el curado en caliente o mediante el procedimiento de CO₂. Un perfeccionamiento del procedimiento de CO₂, que contiene una combinación de gasificación de CO₂ y de aire, se describe en el documento DE 102012103705.1 y representa asimismo un procedimiento adecuado para el curado de la mezcla de material de moldeo.
- 20 Para acelerar el curado, el CO₂ o el aire o ambos gases pueden ser calentados en este procedimiento también, por ejemplo hasta temperaturas de hasta 100 °C.
- 25 Un procedimiento adicional para el curado de la mezcla de material de moldeo representa el curado por medio de catalizadores líquidos (por ejemplo, ésteres orgánicos, triacetina, etc.) o sólidos (por ejemplo, fosfatos de aluminio adecuados).
- 30 Un procedimiento adicional para la preparación de los moldes de colada representa el denominado prototipado rápido. Esta tecnología se distingue en particular en que la mezcla de material de moldeo no se compacta por medio de presión en el molde deseado, sino que primero los componentes sólidos como el material básico de moldeo y posibles aditivos se aplican por capas. En la siguiente etapa se imprime el componen líquido de la mezcla de material de moldeo de manera dirigida sobre la mezcla de arena/aditivo. El molde de colada se preparará a continuación de ello mediante el curado de los puntos "impresos". Para aglutinantes inorgánicos se efectúa el curado
- 35 en el ámbito de la tecnología de prototipado rápido, entre otros, mediante curado de microondas, mediante curado por medio de un catalizador líquido o sólido o mediante secado en un horno o al aire. Otras particularidades de la tecnología de prototipado rápido se encuentran, entre otros, en los documentos EP 0431924 B1 y US 6610429 B2.
- 40 Se prefiere el curado en caliente durante el que la mezcla de material de moldeo se somete a una temperatura de 100 a 300 °C, con preferencia de 120 a 250 °C. Durante el curado en caliente se extrae agua de la mezcla de material de moldeo. De este modo se inician probablemente también reacciones de condensación entre grupos de solanol, de modo que comienza una reticulación del vidrio soluble.
- 45 El calentamiento puede efectuarse, por ejemplo, en una herramienta de moldeo, que presenta con preferencia una temperatura de 100 a 300 °C, de manera especialmente preferente de 120 °C a 250 °C. Preferentemente se conduce a este respecto un gas (por ejemplo, aire) a través de la mezcla de material de moldeo, en donde este gas presenta con preferencia una temperatura de 100 a 180 °C, de manera especialmente preferente de 120 a 150 °C. Otras particularidades para el curado del molde de colada se describen en el documento EP 1802409 B1 de manera detallada y estas se consideran en este sentido también constituyente de la divulgación del presente derecho de
- 50 protección.
- La eliminación del agua desde la mezcla de material de moldeo puede efectuarse también de la manera en que se causa el calentamiento de la mezcla de material de moldeo mediante irradiación de microondas.
- 55 Por ejemplo puede realizarse la irradiación de los microondas después de que se haya extraído el molde de colada desde la herramienta de moldeo. En este caso, el molde de colada tiene que presentar, no obstante, ya una fuerza suficiente. Como ya se explicó esto puede causarse por ejemplo de tal modo que por lo menos una cáscara exterior del molde de colada se cura ya en la herramienta de moldeo. En el sentido de la tecnología de prototipado rápido descrita anteriormente puede efectuarse la eliminación del agua desde la mezcla de material de moldeo también de
- 60 la manera que se causa el calentamiento de la mezcla de material de moldeo mediante la irradiación de microondas. Es posible por ejemplo mezclar el material básico de moldeo con el/los componente/s en forma de polvo, sólido/s, aplicar esta mezcla por capas sobre una superficie e imprimir las capas individuales con ayuda de un componente aglutinante líquido, en particular con ayuda de un vidrio soluble, en donde a la aplicación por capas de la mezcla de sólidos le sigue en cada caso un proceso de impresión con ayuda del aglutinante líquido. Al final de este proceso, es
- 65 decir, después de la finalización del último proceso de impresión, puede calentarse toda la mezcla en un horno de microondas.

Los procedimientos de acuerdo con la invención son adecuados de por sí para la preparación de todos los moldes de colada habituales para la fundición de metal, es decir, por ejemplo de núcleos y moldes.

A pesar de las fuerzas elevadas que pueden conseguirse con las mezclas de material de moldeo muestran los núcleos preparados a partir de estas mezclas de material de moldeo tras la colada una buena fragmentación, de modo que la mezcla de material de moldeo puede eliminarse de nuevo después de la colada también a partir de secciones estrechas y anguladas de la pieza fundida. Los cuerpos de moldeo preparados a partir de las mezclas de material de moldeo son adecuados generalmente para la colada de metales, tales como por ejemplo metales ligeros, metales no ferrosos o metales féreos.

Como ventaja adicional, el molde de colada presenta una estabilidad muy alta en caso de carga mecánica, de modo que pueden realizarse también secciones de pared delgada del molde de colada, sin que estas se deformen debido a la presión metalostática durante el proceso de colada. Un objeto adicional de la invención es, por tanto, un molde de colada, que se obtuvo según el procedimiento de acuerdo con la invención descrito anteriormente.

Mediante los siguientes ejemplos debe explicarse en más detalle la invención sin estar limitada a estos.

Ejemplos:

1. Preparación del aglutinante de vidrio soluble a partir de una solución de hidróxido de litio

Las tablas 1, 2, 3 y 4 proporcionan una visión general de la composición de los diferentes aglutinantes de vidrio soluble de acuerdo con la invención o no de acuerdo con la invención, que se examinaron en el marco de la presente investigación. La preparación de los aglutinantes de vidrio soluble se efectúa mediante la mezcla de los productos químicos indicados en la tabla 1 o 2, de modo que está presente una solución homogénea. Su uso se efectuó primero un día después de su preparación para asegurar su homogeneidad. La concentración de los óxidos alcalinos y de $[\text{SiO}_2]$ en el aglutinante de vidrio soluble usado así como su relación molar y la relación de cantidad de material $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{activo}}]/[\text{M}_2\text{O}]$ están recogidas en las tablas 4 y 5. La tabla 3 proporciona una visión general de las mezclas de material de moldeo, en la que el compuesto de litio se añadió a través del componente de aditivo. La adición del compuesto de litio sólido se efectuó a este respecto junto con el SiO_2 amorfo (véase 2.1).

2. Investigaciones sobre la estabilidad de almacenamiento

2.1 Preparación de las mezclas de material de moldeo

100 partes en peso (PEP) de arena de cuarzo (arena de cuarzo H32 de Quarzwerke GmbH) se llenaron en el cuenco de una mezcladora de la empresa Hobart (modelo HSM 10). Mediante agitación se añadieron a continuación 2 GT del aglutinante y se mezclaron en cada caso 1 minuto intensamente con la arena. A continuación del aglutinante se añadieron 0,5 PBT de SiO_2 amorfo y esto se mezcló asimismo durante 1 minuto. En el caso del SiO_2 amorfo se trataba de óxido de silicio amorfo POS B-W 90 LD de la empresa Possehl Erzkontor GmbH.

2.2 Preparación de las probetas

Para el ensayo de las mezclas de material de moldeo se prepararon barras de ensayo en forma cuadrática con las dimensiones 150 mm x 22,36 mm x 22,36 mm (las denominadas barras Georg-Fischer). Una parte de una mezcla de material de moldeo preparada según 3.1. se transfirió al búnker de almacenamiento de una máquina disparadora de núcleos por caja caliente H 2,5 de Röperwerk-Gießereimaschinen GmbH, Viersen, Alemania, cuya herramienta de moldeo estaba calentada hasta 180 °C.

Tabla 1

Composición de los aglutinantes usados

#	Aglutinante de vidrio soluble ^{a)} [PEP]	NaOH ^{b)} [PEP]	LiOH·H ₂ O ^{c)} [PEP]	Agua OM (adicional) [PEP]
1.1	81,63	3,12	0,40	14,85
1.2	81,75	2,74	0,81	14,70
1.3	81,88	2,36	1,21	14,55
1.4	82,07	1,79	1,82	14,32
1.5	82,26	1,21	2,44	14,09
1.6	82,42	0,74	2,94	13,90
1.7	75,02	6,29	1,44	17,25
1.8	77,34	4,96	1,36	16,34
1.9	79,82	3,54	1,28	15,36

(continuación)

#	Aglutinante de vidrio soluble ^{a)} [PEP]	NaOH ^{b)} [PEP]	LiOH·H ₂ O ^{c)} [PEP]	Agua OM (adicional) [PEP]
1.10	81,88	2,36	1,21	14,55
1.11	83,35	1,52	1,16	13,97
1.12	84,79	0,69	1,12	13,40
1.13	85,98	0	1,08	12,94

a) vidrio soluble de sodio 48/50 de BASF SE; relación molar [SiO₂]/[M₂O] aproximadamente 2,82; contenido de sólidos aproximadamente de 45,5 %
 b) hojuelas de hidróxido de sodio (Sigma-Aldrich)
 c) monohidrato de hidróxido de litio (sólido; proveedor: Lomberg GmbH)
 CD = completamente desmineralizado, PEP = partes en peso (100 PEP = aglutinante total, incl. diluyente agua)

Tabla 2

5

Composición de aglutinantes usados

#	Aglutinante de vidrio soluble de sodio ^{a)} [PEP]	Aglutinante de vidrio soluble de potasio ^{b)} [PEP]	NaOH ^{c)} [PEP]	LiOH H ₂ O ^{d)} [PEP]	Agua CD (adicional) [PEP]
2.1	64,4	16,1	3,1	0	16,4
2.2	64,4	16,1	2,0	1,2	16,3
2.3	64,4	16,1	0,9	2,3	16,3

a) vidrio soluble de sodio 47/48 de BASF SE; relación molar [SiO₂]/[M₂O] aproximadamente 2,68; contenido de sólidos aproximadamente de 43,5 %
 b) vidrio soluble de potasio 35 de BASF SE; relación molar [SiO₂]/[M₂O] aproximadamente 3,45; contenido de sólidos aproximadamente de 34,8 %
 c) hojuelas de hidróxido de sodio (Sigma-Aldrich)
 d) monohidrato de hidróxido de litio (sólido; proveedor: Lomberg GmbH)

Tabla 3

10

Composición del aglutinante y los componentes aditivos ^{a)} usados

#	Composición del aglutinante de vidrio soluble, que ya estaba preparado antes del experimento			Compuesto sólido de sodio o litio que se añadió como aditivo para la mezcla de material de moldeo	
	Aglutinante de vidrio soluble de sodio ^{b)} [PEP]	NaOH ^{c)} [PEP]	agua CD (adicional) [PEP]	NaOH ^{d)} [PEP]	Compuesto de litio
3.1	70,8	3,1	26,1	0	0
3.2	70,8	3,1	26,1	5	0
3.3	70,8	3,1	26,1	0	5 PEP LiOH H ₂ O ^{e)}

a) Los ejemplos 3.1 a 3.3 contienen en cada caso 25 partes en peso de dióxido de silicio amorfo particulado, POS B-W 90 LD fabricante Possehl Erzkontor GmbH
 b) vidrio soluble de sodio 48/50 de BASF SE; relación molar [SiO₂]/[M₂O] aproximadamente 2,82; contenido de sólidos aproximadamente 45,5 %
 c) proporción de hojuelas de hidróxido de sodio (Sigma-Aldrich), que se disolvieron en el aglutinante
 d) proporción de hojuelas de hidróxido de sodio (Sigma-Aldrich), que se añadieron a la mezcla de material de moldeo a través del componente aditivo.
 e) monohidrato de hidróxido de litio (sólido; proveedor: Lomberg GmbH)

Tabla 4

Composición de aglutinantes usados

#	Concentración de cantidades de material en mol/kg referida al aglutinante				Relación molar [SiO ₂]/[M ₂ O] (M = Li, Na, K)	Relación de cantidad de material [Li ₂ O _{activo}]/[M ₂ O]	
	[SiO ₂]	[Na ₂ O]	[K ₂ O]	[Li ₂ O] ^{a)}			
1.1	4,52	2,01	0	0,05	2,20	0,023	no de acuerdo con la invención
1.2	4,53	1,97	0	0,10	2,20	0,047	de acuerdo con la invención
1.3	4,54	1,92	0	0,14	2,20	0,070	de acuerdo con la invención
1.4	4,55	1,85	0	0,22	2,20	0,105	de acuerdo con la invención
1.5	4,56	1,78	0	0,29	2,20	0,140	de acuerdo con la invención
1.6	4,57	1,73	0	0,35	2,20	0,169	de acuerdo con la invención
1.7	4,16	2,27	0	0,17	1,70	0,070	no de acuerdo con la invención
1.8	4,29	2,15	0	0,16	1,85	0,070	no de acuerdo con la invención
1.9	4,42	2,03	0	0,15	2,03	0,070	de acuerdo con la invención
1.10	4,54	1,92	0	0,14	2,20	0,070	de acuerdo con la invención
1.11	4,62	1,84	0	0,14	2,33	0,070	de acuerdo con la invención
1.12	4,70	1,77	0	0,13	2,47	0,070	de acuerdo con la invención
1.13	4,77	1,71	0	0,13	2,60	0,070	no de acuerdo con la invención
2.1	4,06	1,65	0,19	0	2,21	0	no de acuerdo con la invención
2.2	4,06	1,51	0,19	0,14	2,21	0,076	de acuerdo con la invención
2.3	4,06	1,38	0,19	0,27	2,21	0,147	de acuerdo con la invención

a) para los ejemplos 1.1 a 3.2 [Li₂O] es igual a [Li₂O_{activo}], ya que LiOH H₂O añadido junto con el componente aglutinante inorgánico está incluido al cien por ciento en [Li₂O_{activo}].

Tabla 5
Composición del aglutinante y componentes aditivos usados

#	Concentración de cantidad de material en mol/kg			Relación molar $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ (M = Li, Na) ^{a)}	Relación de cantidad de material $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{activo}}] / [\text{M}_2\text{O}]^{\text{b)}$	
	$[\text{SiO}_2]^{\text{a)}$	$[\text{Na}_2\text{O}]^{\text{a)}$ $[\text{Na}_2\text{O}]^{\text{b)}$	$[\text{Li}_2\text{O}]^{\text{b)}$			
3.1	3,93	1,78	1,78	2,21	0	no de acuerdo con la invención
3.2	3,93	1,78	2,41	2,21	0	no de acuerdo con la invención
3.3	3,93	1,78	1,78	2,21	0,20	de acuerdo con la invención

a) concentración de cantidad de material, calculada para el componente aglutinante inorgánico.
b) concentración de cantidad de material, calculada para el componente aglutinante inorgánico y aditivo juntos.

El resto de la respectiva mezcla de material de moldeo se almacenó hasta que se volvió a llenar la máquina disparadora de núcleos para la protección ante el secado y para evitar una reacción prematura con el CO₂ presente en el aire en un recipiente cerrado cuidadosamente.

5 Las mezclas de material de moldeo se introdujeron por medio de aire comprimido (5 bar) desde el búnker de almacenamiento en la herramienta de moldeo. El tiempo de residencia en la herramienta caliente para el curado de las mezclas ascendió a 35 segundos. Para almacenar el proceso de curado se condujo durante los últimos 20 segundos aire caliente (2 bar, 100 °C durante la entrada en la herramienta) mediante la herramienta de moldeo. La herramienta de moldeo se abrió y se extrajo la barra de ensayo.

10

2.3 Investigaciones de fuerza de las probetas preparadas

15 Para determinar las fuerzas de flexión, las barras de ensayo se colocaron en un aparato de ensayo de fuerza Georg-Fischer equipado con un dispositivo de flexión de 3 puntos y se midió la fuerza que condujo a la rotura de la barra de ensayo. Las fuerzas de flexión se determinaron tanto inmediatamente, es decir, como máximo 10 segundos después de la extracción (fuerzas calientes) como aproximadamente 24 horas después de la preparación (fuerzas frías). La estabilidad de almacenamiento se investigó mediante el almacenamiento a continuación de ello durante otras 24 horas en un gabinete de prueba climática (Rubarth Apparate GmbH) a 30 °C y una humedad atmosférica relativa de 60 %, lo que se corresponde con una humedad atmosférica absoluta de 18,2 g/m³, y su fuerza de flexión se midió de nuevo. La exactitud con la cual los valores predefinidos para la temperatura y la humedad atmosférica se generaron por el gabinete de prueba climática se comprobó regularmente con un con un aparato calibrado de medición del punto de rocío de humedad/temperatura/presión de la empresa testo, el testo 635.

25 Los resultados de los ensayos de fuerza están explicados en la tabla 6. En el caso de los valores indicados en este caso se trata de valores medios de determinaciones múltiples en por lo menos 4 núcleos.

2.4 Resultados

30 Mientras que los aglutinantes de los ejemplos 1.1 a 1.6 se diferencian únicamente por lo que respecta a su relación de cantidad de material [Li₂O_{activo}]/[M₂O], los aglutinantes de los ejemplos 1.7 a 1.12 presentan una relación molar diferente a un valor constante para la relación de cantidad de material [Li₂O_{activo}]/[M₂O]. La comparación de los ejemplos 1.1 a 1.6 aclara por tanto la influencia de la relación de cantidad de material [Li₂O_{activo}]/[M₂O] a los valores de fuerza, mientras que los ejemplos 1.7 a 1.12 reproducen la influencia de la relación molar [SiO₂]/[M₂O].

35

Tabla 6

Fuerzas de flexión de las barras de ensayo preparadas

#	Resistencias al calor [N/cm ²]	Resistencias al frío ^{a)} [N/cm ²]	Después del almacenamiento en un gabinete de prueba climática ^{b)} [N/cm ²]	Después del almacenamiento o en un gabinete de prueba climática ^{c)} [%]	
1.1	100	398	123	30,9	no de acuerdo con la invención
1.2	100	398	248	62,3	de acuerdo con la invención
1.3	100	393	280	71,2	de acuerdo con la invención
1.4	100	375	303	80,8	de acuerdo con la invención
1.5	100	363	323	89,0	de acuerdo con la invención
1.6	100	355	335	94,4	de acuerdo con la invención
1.7	95	445	100	22,5	no de acuerdo con la invención
1.8	95	440	155	35,2	no de acuerdo con la invención
1.9	105	430	240	55,8	de acuerdo con la invención
1.10	100	385	243	63,1	de acuerdo con la invención

(continuación)

#	Resistencias al calor [N/cm ²]	Resistencias al frío ^{a)} [N/cm ²]	Después del almacenamiento en un gabinete de prueba climática ^{b)} [N/cm ²]	Después del almacenamiento o en un gabinete de prueba climática ^{c)} [%]	
1.11	110	365	283	77,5	de acuerdo con la invención
1.12	120	355	265	74,6	de acuerdo con la invención
1.13	125	305	287	94,1	no de acuerdo con la invención
2.1	150	425	147	34,6	no de acuerdo con la invención
2.2	130	378	268	70,9	de acuerdo con la invención
2.3	140	313	310	99,0	de acuerdo con la invención
3.1	140	378	88	23,3	no de acuerdo con la invención
3.2	65	340	15	4,4	no de acuerdo con la invención
3.3	130	380	305	80,3	de acuerdo con la invención

a) La determinación de las fuerzas se efectuó después de 24 horas de almacenamiento a temperatura ambiente.

b) La determinación de las fuerzas se efectuó después de 24 horas de almacenamiento en un gabinete de prueba climático a 30 °C y un 60 % de humedad atmosférica relativa, a continuación del almacenamiento a temperatura ambiente.

c) Fuerza que permanece después del almacenamiento en el gabinete de prueba climática en referencia a la fuerza fría.

Influencia de la relación de cantidad de material $[Li_2O_{\text{activo}}]/[M_2O]$ del aglutinante:

5 Las fuerzas de flexión recogidas en la tabla 6 demuestran claramente el efecto positivo que puede alcanzarse mediante la adición de litio a la estabilidad de almacenamiento del aglutinante.

10 Mientras que las fuerzas de núcleos que se prepararon con el aglutinante del ejemplo 1.1 después del almacenamiento durante un día a humedad atmosférica elevada descienden hasta 71 %, la pérdida de fuerza de los núcleos preparados con los aglutinantes ricos en litio restantes es claramente más baja. Este efecto aparece ya en aglutinantes con una relación $[Li_2O_{\text{activo}}]/[M_2O]$ relativamente baja de 0,047. La comparación de los ejemplos 1.2 a 1.6 muestra inequívocamente que a medida que aumenta la relación de cantidad de material $[Li_2O_{\text{activo}}]/[M_2O]$ crece la estabilidad de almacenamiento del aglutinante, pudiendo conseguirse una fuerza restante de 94 % después del almacenamiento en el gabinete de prueba climática, referida a la fuerza fría.

15 Por lo que respecta a las fuerzas calientes, los ejemplos 1.1 a 1.6 no muestran ninguna diferencia, mientras que en el caso de las fuerzas frías con relación de cantidad de material $[Li_2O_{\text{activo}}]/[M_2O]$ creciente se registra un empeoramiento significativo de los valores en hasta 40 N/cm².

20 Los ejemplos 1.1 a 1.6 aclaran que los núcleos de arena preparados con estos aglutinantes disponen de una alta estabilidad de almacenamiento con simultáneamente una fuerza fría elevada. Una elevación adicional de la relación de cantidad de material no conduce a ninguna mejora significativa de la estabilidad de almacenamiento, mientras que las fuerzas frías descienden.

25 Estas observaciones pueden hacerse tanto para vidrios solubles de Li-Na mezclados como para vidrios solubles Li-Na-K mezclados, como demuestran los ejemplos 2.1 a 2.3.

30 El ejemplo 3.3 aclara el efecto de acuerdo con la invención para mezclas de material de moldeo, en las que el compuesto de litio se añadió como aditivo. En comparación con los ejemplos no de acuerdo con la invención 3.1 y 3.2, que no contienen ningún litio, está aumentada claramente la estabilidad de almacenamiento de los núcleos preparados con estos aglutinantes, mientras que las fuerzas frías como siempre están en un buen nivel.

Influencia de la relación molar $[SiO_2]/[M_2O]$ del aglutinante:

35 Como puede reconocerse mediante los ejemplos 1.7 a 1.13, a medida que aumenta la relación molar crecen las fuerzas calientes, mientras que las fuerzas frías descienden.

Además, puede observarse también que la relación molar creciente de los aglutinantes tiene un efecto claramente positivo sobre la estabilidad de almacenamiento de los núcleos de arena preparados. Mientras que para los ejemplos 1.11 a 1.13 la fuerza de los núcleos después del almacenamiento en el gabinete de prueba climática crece a medida que aumenta la relación molar, no puede sin embargo constatarse ninguna mejora absoluta debido a la tendencia opuesta de las fuerzas frías que disminuyen. Para la relación molar $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ existe, por tanto, un óptimo que presentan los aglutinantes de la composición 1.9 a 1.12. Una relación molar más baja conduce a una estabilidad de almacenamiento claramente reducida, mientras que un aumento adicional de la relación molar tiene una influencia negativa en las fuerzas frías.

10 **3. Investigaciones sobre la viscosidad de los aglutinantes**

3.1 Mediciones de viscosidad

15 La medición de la viscosidad se efectuó en un viscosímetro de Brookfield, que estaba equipado con un adaptados de muestras pequeñas. Se transfirieron en cada caso aproximadamente 15 g del aglutinante que va a investigarse en el viscosímetro y se midió su viscosidad con el husillo 21 a una temperatura de 25 °C y una velocidad de giro de 100 revoluciones por minuto. Los resultados de las mediciones están recogidos en la tabla 7.

Tabla 7

Viscosidad de los aglutinantes utilizados

#	Viscosidad [mPa·s]	
1.1	63	No de acuerdo a la invención
1.2	64	De acuerdo con la invención
1.3	66	De acuerdo con la invención
1.4	66	De acuerdo con la invención
1.5	71	De acuerdo con la invención
1.6	79	De acuerdo con la invención
1.7	78	No de acuerdo a la invención
1.8	70	No de acuerdo a la invención
1.9	66	De acuerdo con la invención
1.10	66	De acuerdo con la invención
1.11	63	De acuerdo con la invención
1.12	68	De acuerdo con la invención
1.13	73	No de acuerdo con la invención
2.1	24	No de acuerdo con la invención
2.2	25	De acuerdo con la invención
2.3	27	De acuerdo con la invención

3.2 Resultados

25 Mientras que los aglutinantes de los ejemplos 1.1 a 1.6 se diferencian únicamente en cuanto a su relación de cantidad de material $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{activo}}]/[\text{M}_2\text{O}]$, los aglutinantes de los ejemplos 1.7 a 1.12 presentan una relación molar $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ diferente a un valor constante para la relación de cantidad de material $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{activo}}]/[\text{M}_2\text{O}]$. La comparación de los ejemplos 1.1 a 1.6 aclara, por tanto, la influencia de la relación de cantidad de material $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{activo}}]/[\text{M}_2\text{O}]$ en la viscosidad, mientras que los ejemplos 1.7 a 1.12 reproducen la influencia de la relación molar.

Influencia de la relación de cantidad de material $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{activo}}]/[\text{M}_2\text{O}]$ del aglutinante:

Los valores recogidos en tabla 7 para la viscosidad aclaran que, a medida que aumenta la relación de cantidad de material $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{activo}}]/[\text{M}_2\text{O}]$, crece la viscosidad del aglutinante.

Influencia de la relación molar $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ del aglutinante:

En cuanto a la relación molar del aglutinante, la viscosidad pasa por un mínimo en el intervalo de los aglutinantes de acuerdo con la invención de los ejemplos 1.9 a 1.11.

Influencia de la proporción de K_2O del aglutinante:

La viscosidad de los ejemplos 2.1 a 2.3 se sitúa claramente por debajo de la viscosidad de los otros ejemplos, lo que se debe al contenido de sólidos más bajo de estos aglutinantes. El K_2O disuelto en el aglutinante ejerce, no obstante, una influencia positiva en la viscosidad, que no puede verse no obstante a partir de la comparación de la viscosidad de los ejemplos 2.1 a 2.3 con los ejemplos 1.1, 1.3 o 1.5 debido al contenido de sólidos más bajo de los ejemplos 2.1 a 2.3.

En resumen puede constatarse que los aglutinantes de acuerdo con la invención de los ejemplos 1.2 a 1.6, 1.9 a

1.12 y 2.2 a 2.3 representan una mejora en comparación con el estado de la técnica, dado que los núcleos de arena preparados con ellos presentan una buena estabilidad de almacenamiento con simultáneamente altas fuerzas frías. Además, los aglutinantes de acuerdo con la invención se caracterizan por valores de viscosidad bajos y gracias a su comparativamente bajo contenido de litio por costes de preparación bajos.

5

4. Investigaciones sobre la estabilidad del unto de revestimiento

4.1. Preparación e investigaciones de fuerzas en las probetas encoladas

10 Para la investigación de la estabilidad del unto de revestimiento se usaron los aglutinantes de vidrio soluble 2.1. y 1.3., cuya preparación se describió en 1. La preparación de la mezcla de material de moldeo o la barra de ensayo usada se describe en 2.1. y 2.2. Las cantidades de adición son idénticas a las indicaciones realizadas en 2.2. y se usó asimismo dióxido de silicio amorfo particulado POS B-W 90 LD (proveedor: Possehl Erzkontor GmbH). Como aditivo adicional se añadió junto con el SiO₂ amorfo 0,1 GT de grafito en polvo brillante (fabricante: Luh) para la
15 mezcla de material de moldeo.

Después de la preparación se almacenaron los núcleos para el curado completo durante 24 horas a temperatura ambiente y a continuación se sumergieron durante 1 a 4 segundos en un unto de revestimiento.

20 En el caso del unto de revestimiento se trataba de un unto de revestimiento acuoso, ligeramente alcalino (pH = 6,5-8,5) con un contenido de agua de aproximadamente 51 % y una viscosidad de aproximadamente 0,3-0,6 Pa·s a 25 °C (producto MIRATEC W 8 de la empresa ASK Chemicals GmbH). Los núcleos encolados, recubiertos con una fina película del unto de revestimiento, se secaron inmediatamente en un horno de secado (modelo FED 115, empresa Binder) a 100 °C. Se logró un intercambio de aire de 10 m³/h a través de una tubería de suministro de aire.

25

Las fuerzas de flexión de las barras de ensayo encoladas se determinaron después de 2, 6, 12 y 24 minutos, en cada caso tras el comienzo del proceso de secado. La tabla 8 recoge los resultados de los ensayos de fuerza. En el caso de los valores indicados en este caso se trata de valores medios a partir de en cada caso 10 núcleos. Para la comparación se determinó la fuerza de flexión de barras de ensayo sin encolar.

30

Tabla 8

Fuerzas de flexión [N/cm²] de las barras de prueba preparadas

Tiempo de residencia [min] en horno de secado a 100 °C/después de la extracción del baño de unto de revestimiento	Aglutinante de vidrio soluble de socio 2.1 no de acuerdo con la invención	Aglutinante de vidrio soluble 1.3 de acuerdo con la invención
0/sin encolar	415	385
2/encolado	280	260
6/encolado	90	230
12/encolado	150	235
24/encolado	255	250

35

4.2 Resultados

Las fuerzas de flexión demuestran claramente que los núcleos que han sido preparados con la mezcla de material de moldeo son más estables en comparación con el unto de revestimiento acuoso. Tanto los núcleos que han sido
40 preparados con el aglutinante de acuerdo con la invención como los núcleos que no han sido preparados con el aglutinante de acuerdo con la invención pasan por un mínimo de fuerza de aproximadamente 6 minutos después de que se retiren del baño de unto de revestimiento, antes de que su fuerza se incrementara claramente de nuevo. En este momento en el que ocurre el mínimo de fuerza se manifiesta la estabilidad aumentada de los núcleos que se prepararon con el aglutinante 1.3 de acuerdo con la invención. Mientras que los núcleos preparados con el
45 aglutinante 2.1 no de acuerdo con la invención descienden hasta una fuerza de 90 N/cm², los núcleos preparados con el aglutinante 1.3 presentan una fuerza de 235 N/cm².

En particular para la fabricación en serie automática es extremadamente desventajoso una pérdida de fuerza de este tipo al igual que en el ejemplo con el aglutinante 2.1, dado que los moldes de colada preparados a valores de fuerza tan bajos no son lo suficientemente estables con respecto a carga mecánica.

50

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar una mezcla de material de moldeo, en donde la mezcla de material de moldeo se prepara mediante la reunión de por lo menos los siguientes tres componentes presentes separados entre sí:

- componente (F) que comprende por lo menos un material básico de moldeo refractario y ningún vidrio soluble en forma de una solución acuosa de silicatos alcalinos;
- componente (B) que comprende por lo menos un vidrio soluble en forma de una solución acuosa de silicatos alcalinos como aglutinante inorgánico, en donde el vidrio soluble presenta una relación molar $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ de 1,90 a 2,47 y no contiene SiO_2 amorfo particulado y
- componente (A) que comprende por lo menos SiO_2 amorfo particulado como componente de aditivo y ningún vidrio soluble en forma de una solución acuosa de silicatos alcalinos,

en donde los componentes (A) y (B) presentan juntos una relación molar $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{activo}}]/[\text{M}_2\text{O}]$ de 0,03 a 0,17, con

$[\text{M}_2\text{O}]$ es la cantidad de material en moles de metal alcalino M, calculada como M_2O , en donde finalmente solo los siguientes compuestos entran en el cálculo: silicatos alcalinos amorfos, óxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinos, incluidos sus hidratos, en donde Li está incluido como parte de M sin un factor de actividad,

$[\text{Li}_2\text{O}_{\text{activo}}]$ es la cantidad de material en moles de Li, calculada como Li_2O , en donde a continuación solo los siguientes compuestos entran en el cálculo: silicatos de litio amorfos, óxido de litio e hidróxido de litio, incluidos sus hidratos,

$[\text{SiO}_2]$ es la cantidad de material en moles de Si, calculada como SiO_2 , en donde a continuación solo los siguientes compuestos entran en el cálculo: silicatos alcalinos amorfos,

en donde en el cálculo de la cantidad molar de $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{activo}}]$ entra un factor de actividad como sigue:

$[\text{Li}_2\text{O}_{\text{activo}}] = 1 * \text{silicatos de litio amorfos, que están añadidos como constituyente del componente aglutinante inorgánico (B), calculado como mol de } \text{Li}_2\text{O, +}$

$1 * \text{óxido de litio que está añadido como constituyente del componente aglutinante inorgánico (B), calculado como mol de } \text{Li}_2\text{O, +}$

$1 * \text{hidróxido de litio, que está añadido como constituyente del componente aglutinante inorgánico (B), calculado como mol de } \text{Li}_2\text{O, +}$

$0,33 * \text{silicatos de litio amorfos, que no están añadidos como constituyente del componente aglutinante inorgánico (B), calculado como mol de } \text{Li}_2\text{O, +}$

$0,33 * \text{óxido de litio, que no está añadido como constituyente del componente aglutinante inorgánico (B), calculado como mol de } \text{Li}_2\text{O, +}$

$0,33 * \text{hidróxido de litio, que no se añade como constituyente del componente aglutinante inorgánico (B), calculado como mol de } \text{Li}_2\text{O,}$

en cada caso incluyendo sus hidratos,

en donde el componente (B) comprende Li_2O , LiOH y/o silicato de litio amorfo.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el SiO_2 amorfo particulado presenta un BET mayor o igual a $1 \text{ m}^2/\text{g}$ y menor o igual a $35 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente menor o igual a $17 \text{ m}^2/\text{g}$ y de manera especialmente preferente menor o igual a $15 \text{ m}^2/\text{g}$.

3. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en donde el diámetro de partícula medio, determinado por dispersión de luz dinámica, del SiO_2 amorfo particulado en la mezcla de material de moldeo es de entre $0,05 \text{ }\mu\text{m}$ y $10 \text{ }\mu\text{m}$, en particular entre $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ y $5 \text{ }\mu\text{m}$ y de manera especialmente preferente entre $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ y $2 \text{ }\mu\text{m}$.

4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla de material de moldeo contiene el SiO_2 amorfo particulado.

• en cantidades del 0,1 al 2 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1,5 % en peso, en cada caso basado en el material básico de moldeo.

e independientemente del mismo,

• del 2 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 4 al 50 % en peso con respecto al peso del aglutinante, en donde la proporción de sólidos del aglutinante asciende a del 20 al 55 % en peso, preferentemente del 25 al 50 % en peso.

5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en donde el SiO_2 amorfo usado presenta un contenido de agua de menos del 15 % en peso, en particular menos del 5 % en peso y de manera especialmente preferente menos del 1 % en peso e independientemente de ello se usa en particular como polvo a granel.

6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla de material de moldeo contiene un máximo del 1 % de peso, preferentemente un máximo del 0,2 % en peso de compuestos orgánicos.

7. Procedimiento de una o varias de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente aglutinante inorgánico (B) presenta una relación molar $[K_2O]/[M_2O]$ de 0,03 a 0,25, con preferencia de 0,06 a 0,2, de manera especialmente preferente de 0,1 a 0,15 en el aglutinante inorgánico.

8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en donde el vidrio soluble está contenido en la mezcla de material de moldeo en una cantidad del 0,2 al 2,5 % en peso, con preferencia del 0,3 al 2 % en peso de silicatos alcalinos solubles, en relación con el material básico de moldeo y calculado como sus óxidos, y/o

el aglutinante presenta una proporción de sólidos mayor o igual al 20 % en peso y menor o igual al 55 % en peso, preferentemente mayor o igual al 25 % en peso y menor o igual al 50 % en peso, de manera especialmente preferente mayor o igual al 30 % en peso y menor o igual al 45 % en peso, y en particular preferentemente mayor o igual al 33 % en peso y menor o igual al 42 % en peso referido al aglutinante.

9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto de litio está añadido exclusivamente como constituyente del aglutinante inorgánico e independientemente de ello, dado el caso también adicionalmente, $[Li_2O_{activo}]$ está definido como sigue:

la cantidad de material en moles de Li, calculado como Li_2O , exclusivamente de los siguientes compuestos: silicato de litio amorfo y/o hidróxido de litio, incluidos sus hidratos.

10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla de material de moldeo contiene adicionalmente tensioactivos, preferentemente seleccionados del grupo de los tensioactivos aniónicos, en particular los que tienen un grupo ácido sulfónico o sulfonato.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en donde el tensioactivo está contenido en la mezcla de material de moldeo en una proporción del 0,001 al 1 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,01 al 0,2 % en peso referido al peso del material básico de moldeo refractario.

12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación molar $[SiO_2]/[M_2O]$ es de 1,95 a 2,40, preferentemente de 2 a 2,30.

13. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación molar $[Li_2O_{activo}]/[M_2O]$ es de 0,035 a 0,16, preferentemente de 0,04 a 0,014.

14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en donde el silicato de litio, Li_2O , y $LiOH$, incluidos sus hidratos, están presentes en solución homogénea en el aglutinante o en solución homogénea en el componente (B) y están disueltos de manera homogénea completamente y sin precipitación en el disolvente acuoso como constituyente del aglutinante o del componente (B).

15. Aglutinante inorgánico (B) que contiene litio que contiene por lo menos vidrio soluble en forma de una solución acuosa de silicatos alcalinos como aglutinante inorgánico y

- una relación molar $[SiO_2]/[M_2O]$ de 1,9 a 2,47 en el aglutinante inorgánico (B) y
- una relación molar $[Li_2O_{activo}]/[M_2O]$ de 0,04 a 0,14 en el aglutinante inorgánico (B),

en donde

$[M_2O]$ es la cantidad de material en moles de metal alcalino M, calculada como $[M_2O]$, en donde finalmente solo los siguientes compuestos entran en el cálculo: silicatos alcalinos amorfos, óxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinos, incluidos sus hidratos, en donde Li está incluido como parte de M sin un factor de actividad,

$[Li_2O_{activo}]$ es la cantidad de material en moles de Li, calculada como $[Li_2O]$, en donde finalmente solo los siguientes compuestos entran en el cálculo: silicatos de litio amorfos, óxidos de litio e hidróxido de litio, incluidos sus hidratos,

$[SiO_2]$ es la cantidad de material en moles de Si, calculada como $[SiO_2]$, en donde finalmente solo los siguientes compuestos entran en el cálculo: silicatos alcalinos amorfos,

y en $[Li_2O_{activo}]$ entra un factor de actividad como sigue:

$[Li_2O_{activo}] = 1 * \text{silicatos de litio amorfos, que están añadidos como constituyente del componente aglutinante inorgánico (B), calculado como moles } [Li_2O], +$

$1 * \text{óxido de litio que está añadido como constituyente del componente aglutinante inorgánico (B), calculado como moles } [Li_2O], +$

$1 * \text{hidróxido de litio, que está añadido como constituyente del componente aglutinante inorgánico (B), calculado como moles } [Li_2O],$

en cada caso incluidos sus hidratos,

y Li_2O , LiOH y/o silicato de litio amorfo incluidos sus hidratos están presentes en una solución homogénea en el aglutinante que contiene litio y están disueltos de manera homogénea completamente y sin precipitación en el disolvente acuoso como constituyente del aglutinante que contiene litio,

5 16. Aglutinante inorgánico que contiene litio según la reivindicación 15, en donde el aglutinante inorgánico que contiene litio presenta una relación molar $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ de 1,95 a 2,40, preferentemente de 2 a 2,30.

10 17. Aglutinante que contiene litio según las reivindicaciones 15 o 16, en donde el aglutinante además comprende tensioactivos, con preferencia seleccionados del grupo de tensioactivos aniónicos, en particular aquellos con un grupo de ácido sulfónico o de sulfonato.

15 18. Aglutinante que contiene litio según una o varias de las reivindicaciones 15 o 16, en donde el aglutinante presenta una relación molar de $[\text{K}_2\text{O}]/[\text{M}_2\text{O}]$ de 0,03 a 0,25, con preferencia 0,06 a 0,2 y de manera especialmente preferente de 0,1 a 0,15.

19. Procedimiento para preparar moldes de colada o núcleos que comprende:

20

- el procedimiento para preparar la mezcla de material de moldeo según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 14,
- introducción de la mezcla de material de moldeo en un molde, y
- curado de la mezcla del material de moldeo.

25 20. Procedimiento según la reivindicación 19, en donde la mezcla de material de moldeo se introduce en el molde mediante una máquina disparadora de núcleos con ayuda de aire comprimido y el molde es una herramienta de moldeo y se atraviesa la herramienta de moldeo con uno o más gases, en particular CO_2 , o gases que contienen CO_2 , con preferencia CO_2 calentado hasta por encima de 60°C y/o aire calentado hasta por encima de 60°C .

30 21. Procedimiento según las reivindicaciones 19 o 20, en donde la mezcla de material de moldeo para el curado se expone a una temperatura de por lo menos 100°C durante menos de 5 minutos.

22. Procedimiento según la reivindicación 19, en donde se conduce un gas, con preferencia aire, a través de la mezcla de material de moldeo para el curado y este gas presenta una temperatura de 100 a 180°C , de manera especialmente preferente de 120 a 150°C .