

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 962**

51 Int. Cl.:

B22C 1/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2013 PCT/DE2013/000814**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14094722**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2013 E 13830178 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2934788**

54 Título: **Mezclas de material de moldeo que contienen óxidos metálico del aluminio y de circonio en forma particulada**

30 Prioridad:

22.12.2012 DE 102012113074

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

03.12.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DETERS, HEINZ;
ZUPAN, HENNING y
OBERLEITER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 733 962 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

Mezclas de material de moldeo que contienen óxidos metálico del aluminio y de circonio en forma particulada

- 5 La invención se refiere a mezclas de material de moldeo que contienen un óxido de aluminio y un óxido de circonio como un óxido metálico mixto particulado, en combinación con materiales de moldeo de partida refractarios y vidrio soluble como aglutinante. El óxido metálico mixto particulado en el sentido de la presente invención es una mezcla de por lo menos dos óxidos, una mezcla de por lo menos un óxido mixto y por lo menos un óxido o una mezcla de óxidos mixtos. Estos óxidos metálicos mixtos muestran poca o ninguna tendencia a reaccionar con vidrio soluble alcalino a temperatura ambiente. Las mezclas de material de moldeo, también en forma de sistemas de múltiples componentes, se utilizan para la fabricación de moldes y machos para la industria de la fundición.

Estado de la técnica

- 15 Los moldes de fundición consisten esencialmente en conjuntos de moldes y machos, que representan las formas negativas de la pieza de fundición a fabricar. Estos machos y moldes consisten a este respecto de un material refractario, por ejemplo arena de cuarzo y un aglutinante adecuado, que imparte una resistencia mecánica suficiente al molde de fundición después de la extracción de la herramienta de moldeo. Por lo tanto un material de partida de moldeo refractario envuelto con un aglutinante adecuado se utiliza para la fabricación de moldes de fundición. El material de partida de moldeo refractario se presenta preferentemente en forma suelta por lo que puede verterse en un molde hueco adecuado y en él se compacta. El aglutinante produce cohesión firme entre las partículas del material de partida de moldeo, por lo que el molde de fundición logrará la estabilidad mecánica necesaria.

- 25 Los moldes de fundición deben cumplir con varios requisitos. Durante el proceso de fundición real deben primero mostrar una resistencia y estabilidad térmica adecuadas para poder albergar el metal líquido en la cavidad que consta de los uno o más moldes (parciales) de fundición. Tras el inicio del proceso de solidificación, la estabilidad mecánica de la pieza de fundición está garantizada por una capa de metal solidificado que se forma a lo largo de las paredes del molde de fundición.

- 30 El material del molde de fundición debe descomponerse ahora bajo la influencia del calor liberado por el metal para que pierda su resistencia mecánica, por lo tanto se suprime la cohesión entre las partículas individuales del material refractario. En el caso ideal, el molde de fundición se descompone otra vez en arena fina, que se puede eliminar fácilmente de la pieza de fundición.

- 35 Recientemente, además, se exige cada vez más que en la medida de lo posible, no haya emisiones en forma de CO₂ o hidrocarburos durante la fabricación de los moldes de fundición así como durante de fabricación de la fundición y del enfriamiento, a fin de proteger el medio ambiente y limitar las molestias producidas por los malos olores en el entorno debido a los hidrocarburos (principalmente aromáticos). Para satisfacer estas demandas, en los últimos años se han desarrollado o están desarrollándose sistemas de aglutinantes inorgánicos, cuyo uso hace posible evitar emisiones de hidrocarburos y CO₂ durante la fabricación de moldes metálicos, o al menos puedan minimizarse notoriamente. Sin embargo, el uso de sistemas de aglutinantes inorgánicos a menudo conlleva otros inconvenientes, que serán descritos en detalle en las realizaciones que siguen.

- 45 Los aglutinantes inorgánicos tienen el inconveniente en comparación con los aglutinantes orgánicos de que los moldes de fundición fabricados a partir de los mismos tienen relativamente poca resistencia. Esto es particularmente notorio inmediatamente después de retirar el molde de fundición de la herramienta. Sin embargo, en este punto una buena resistencia es particularmente importante para la fabricación de piezas de moldeo complicadas y/o de paredes delgadas y para su manejo seguro. La resistencia a la humedad atmosférica es también claramente inferior comparada con los aglutinantes orgánicos.

- 50 El documento DE 102004042535 A1 (US 7770629 B2) divulga que las resistencias iniciales más altas y la resistencia a la humedad atmosférica más alta se pueden lograr mediante el uso de un material de partida de moldeo refractario, un aglutinante a base de vidrio soluble y una parte de óxido metálico particulado seleccionado del grupo de dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de titanio y óxido de zinc. Se expone con más detalle el uso de dióxido de silicio particulado amorfo.

- 55 En el documento WO 2008/046651 A1 se divulgan mezclas de material a moldear que contienen, material base de moldeo refractario, vidrio soluble, un óxido metálico particulado, preferentemente dióxido de silicio amorfo e hidratos de carbono.

- 60 Los sistemas de aglutinantes inorgánicos tienen el inconveniente adicional en comparación con los sistemas de aglutinantes orgánicos de que los moldes de fundición fabricados a partir de los mismos a menudo conducen a adherencias de arena marcadas y penetraciones en la pieza fundición, lo que se asocia con esfuerzos de limpieza considerables y por lo tanto con mayores costos para las fundiciones. Además el comportamiento de extracción del macho, es decir, la capacidad del molde de fundición para desintegrarse rápidamente (previa aplicación de tensión mecánica) en forma de flujo libre después de la fundición del metal es con frecuencia menos satisfactorio en el caso

de los moldes de fundición fabricados a partir de materiales puramente inorgánicos (por ejemplo, aquellos que usan vidrio soluble como aglutinante) que en el caso de los moldes de fundición fabricados con un aglutinante orgánico. Esta última propiedad, de un pero comportamiento de extracción del macho, es especialmente desfavorable cuando se utilizan moldes de fundición de paredes delgadas o delicados o complejos, que son teóricamente difíciles de retirar después de que la colada se ha completado. Por ejemplo, pueden mencionarse los llamados machos de revestimiento de agua, que son necesarios para la fabricación de ciertas áreas de un motor de combustión interna.

También es sabido añadir a la mezcla de material de moldeo componentes orgánicos que se someten a pirólisis o reaccionan bajo la influencia del metal caliente y por lo tanto, por una parte, facilitan la desintegración del molde de fundición después de la fundición mediante la formación de poros y por otro lado, pueden llevar a mejores superficies de fundición. Sin embargo, el uso de componentes orgánicos en mezclas de materiales de moldeo conduce a emisiones de CO₂ y otros productos de pirólisis durante la colada.

El documento US 3203057 divulga mezclas de materiales de moldeo que consisten de un material refractario fino, un aglutinante líquido, en donde éste es especialmente una solución de silicato alcalino y una sustancia activa que contiene Al₂O₃, que mejora el comportamiento de extracción del macho del molde de fundición después de la de fundición de metales. Por sustancias activas que contienen Al₂O₃ se entienden óxido de aluminio puro, óxidos mixtos conocidos tales como aluminosilicatos, minerales de arcilla tales como bentonita o montmorillonita, sustancias activas que contiene Al₂O₃ de origen natural tales como bauxita y otros minerales tales como cemento y caolín. Las sustancias activas que contienen Al₂O₃ solo se describen de manera muy general en este documento, y no existe información precisa alguna sobre el hecho de que estas sustancias sean particularmente adecuadas para la capacidad de extracción del macho del molde de fundición, el tiempo de procesamiento de la mezcla del material de moldeo, o la calidad de la superficie de fundición de la pieza de fundición en cuestión.

El documento US 4233076 divulga mezclas de material de moldeo que consisten en arena, un aglutinante de silicato alcalino, por lo menos un agente de curado seleccionado del grupo de alquileo carbonato, un ácido monocarboxílico o dicarboxílico orgánico o un éster metílico del mismo, dióxido de carbono o escoria de altos hornos, y una sustancia que contiene Al₂O₃ de la misma, cuya distribución de tamaño medio de partículas se sitúa entre 0,2 y 5 µm. Se describe que el sólido que contiene óxido de aluminio preferiblemente tiene un área de superficie BET entre 3 y 40 m²/g. El Al₂O₃ 3 H₂O se divulga como el preferido.

El documento JP 4 9207 94 B1 divulga mezclas de material de moldeo consistentes en una arena de fundición, un aglutinante de silicato alcalino y esferoides amorfos que están formados mediante dióxido de silicio y óxido de aluminio ácido en forma de esfera. Estos esferoides amorfos se espera que actúen como los llamados "superplastificantes" y respalden el curado, finalmente dando por resultado una mayor resistencia.

Problemas del estado de la técnica y definición de objetivos

Los sistemas de aglutinantes inorgánicos conocidos hasta ahora para fines de fundición aún tienen margen de mejora. En particular, es conveniente desarrollar un sistema de aglutinante inorgánico que:

- (a) no permita nada o al menos una cantidad claramente reducida de emisiones de CO₂ y productos de pirólisis orgánica, hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, gaseosos y/o en aerosol, durante el fundido del metal.
- (b) alcance un nivel de resistencia adecuado, lo cual es necesario en procesos de fabricación automatizados, especialmente resistencia al calor y resistencia después del almacenamiento suficiente,
- (c) posibilite una muy buena calidad de superficie de la pieza de fundición en cuestión (incluso sin el uso de recubrimientos refractarios, para que no se necesite nada de procesamiento posterior o al menos muy poco procesamiento posterior,
- (d) conduzca a buenas características de desintegración del molde fundido después del fundido del metal, para que la pieza de fundición en cuestión se pueda retirar del molde de fundición fácilmente y sin residuos,
- (e) en el caso de termocurado y/o curado con CO₂, permita el mayor tiempo posible de procesamiento de la mezcla de material de moldeo producida con éste, y
- (f) con un material de partida de moldeo, produzca una mezcla de material de moldeo fluido, para que sean posibles moldes de fundición con geometría compleja.

Por lo tanto, la invención se basaba en la tarea de suministrar una mezcla material de moldeo para la fabricación de moldes de fundición para el procesamiento del metal que cumpla con los requisitos arriba descritos (a)-(f).

En particular, la mezcla del material de moldeo de acuerdo con la invención se caracteriza por el hecho de que mejora la superficie de fundido de la pieza de fundición en cuestión sin recurrir a la adición de aditivos orgánicos. Esta observación puede hacerse especialmente en la fundición de hierro y acero, pero también en la fundición de metales ligeros y metales no ferrosos.

Sumario de la invención

Los requisitos descritos anteriormente se cumplen con una mezcla de material para moldeo con las características de

las reivindicaciones independientes. Otros perfeccionamientos ventajosos de la mezcla de material para moldeo de conformidad con la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes o se describen en lo sucesivo.

5 Sorprendentemente, se encontró que la adición de óxidos particulados de aluminio y circonio, particularmente junto con el dióxido de silicio particulado amorfo, a la mezcla del material de moldeo, hizo posible fabricar moldes de fundición basados en aglutinantes inorgánicos que presentan alta resistencia tanto inmediatamente después de la fundición como con un almacenamiento prolongado. Una ventaja particular radica en el hecho de que después de la fundición del metal, se obtiene una pieza de fundición, especialmente de hierro o acero, con muy alta calidad de superficie, por lo que después de la retirada del molde de fundición, solo es necesario un poco o incluso nada de procesamiento posterior de la superficie de la pieza de fundición.

15 La calidad de la superficie de la pieza de fundición en cuestión hecha de hierro o acero, a veces, incluso empleando la mezcla de material de moldeo de acuerdo con la invención es incluso parcialmente comparable con las superficies que pueden ser producidas con la ayuda de moldes de fundición unidos orgánicamente y recubiertos con una capa refractaria. Un recubrimiento refractario puede lograrse con las llamadas plombaginas, que deben ser aplicadas a los moldes de fundición después de fabricarlos. La ventaja de la mezcla del material de moldeo según la invención, por lo tanto radica en el hecho de que este proceso de recubrimiento para muchas geometrías de fundición puede omitirse, lo que implica ahorros considerables para las respectivas fundiciones.

20 La mezcla del material de moldeo preferiblemente no contiene ningún componente orgánico, por lo que no se dan emisiones de CO₂ y otros productos de la pirólisis. Por esta razón, se puede reducir la contaminación, particularmente en el lugar de trabajo, por las emisiones que son peligrosas para la salud. El uso de la mezcla del material de moldeo según la invención también contribuye a reducir las emisiones que dañan el clima (de CO₂ y otros productos de la pirólisis orgánica).

25 La mezcla del material de moldeo según la invención para la fabricación de moldes de fundición para el procesamiento de metales comprende por lo menos:

- 30 a) un material de partida de moldeo refractario;
 b) un aglutinante inorgánico, y
 c) por lo menos un óxido metálico mixto particulado, en donde el óxido metálico mixto particulado es
- por lo menos un óxido mixto particulado,
 - una mezcla particulada de por lo menos dos óxidos, o
 - 35 - por lo menos se presenta un óxido metálico mixto particulado junto con por lo menos un óxido particulado adicional,

y el óxido metálico mixto particulado comprende por lo menos un óxido de aluminio y por lo menos un óxido de circonio.

40 El óxido metálico mixto particulado no tiene o al menos tiene muy poca reactividad a temperatura ambiente con el aglutinante inorgánico, particularmente el vidrio soluble alcalino.

Descripción detallada de la invención

45 Como material de partida de moldeo refractario para fabricar moldes de fundición pueden emplearse materiales habituales. Por ejemplo, son adecuados: arena de cuarzo o de mineral de cromo, olivino, vermiculita, bauxita y arcilla refractaria, particularmente más del 50 % en peso de arena de cuarzo con respecto al material de partida de moldeo refractario. No es necesario utilizar exclusivamente arenas nuevas. De hecho, para ahorrar recursos y evitar los costos de vertido es incluso ventajoso utilizar la mayor fracción posible de arena usada regenerada.

50 El material de partida de moldeo refractario constituye preferiblemente más del 80 % en peso, particularmente más del 90 % en peso de la mezcla del material de moldeo.

55 Una arena regenerada adecuada se describe, por ejemplo, en el documento WO 2008/101668 (=US 2010/173767 AI). Los regenerados obtenidos por lavado y después secado también son convenientes. Utilizables, pero menos preferidos, son los regenerados obtenidos por tratamiento puramente mecánico. Como regla general, los regenerados pueden reemplazar al menos aproximadamente 70 % en peso de la arena nueva (de los materiales de partida de moldeo refractario), preferiblemente al menos 80 % en peso y de manera particularmente preferible al menos 90 % en peso. Se prefieren los regenerados de los materiales de moldeo de partida refractarios que se calentaron a una temperatura de por lo menos 200 °C para su regeneración y que se movieron particularmente durante este tratamiento térmico.

65 Además, pueden utilizarse materiales de moldeo sintéticos también como materiales de moldeo de partida refractarios, por ejemplo perlas de vidrio, granulado de vidrio, los materiales de partida de moldeo de cerámica esféricos o microesferas huecas de silicato aluminio (llamadas microesferas) conocidos como "Cerabeads" o "Carboaccucast." Dichas microesferas huecas de silicato de aluminio se venden, por ejemplo, por Omega Minerals Germany GmbH,

Norderstedt, en distintas calidades con diferentes contenidos de óxido de aluminio bajo el nombre " *Omega-Spheres*." Los productos correspondientes están disponibles, por ejemplo, por la empresa PQ Corporation (EUA) bajo el nombre de "Extendospheres".

5 El diámetro medio de los materiales de moldeo de partida refractarios por regla general es de entre 100 µm y 600 µm, preferiblemente entre 120 µm y 550 µm y de manera particularmente preferible entre 150 µm y 500 µm. Puede determinarse el tamaño medio de partícula, por ejemplo, mediante el tamizado según la norma 66165 (Parte 2) con tamices analíticos DIN ISO 3310-1. Las formas de partículas con la mayor expansión longitudinal mayor respecto a la menor expansión longitudinal (en dirección espacial arbitraria) de 1:1 a 1:5 o 1:1 a 1:3 son especialmente preferidas, es decir, aquellas que no son, por ejemplo, fibrosas.

15 En experimentos de fundición, particularmente con aluminio, se encontró que los materiales de partida de moldeo sintéticos, especialmente perlas de vidrio, granulado de vidrio o microesferas, pueden contribuir a la creación de superficies de fundición más lisas. En este caso no es necesario formar todo el material de partida de moldeo a partir de materiales de partida de moldeo sintéticos. La fracción preferida de los materiales de partida de moldeo sintéticos se sitúa por lo menos por ejemplo 3 % en peso, de manera particularmente preferible por lo menos 5 % en peso, en particular preferiblemente por lo menos 10 % en peso, preferiblemente en al menos aproximadamente 15 % en peso y de manera particularmente preferible en por lo menos aproximadamente 20 % en peso, con respecto a la cantidad total del material de base de moldeo refractario.

20 El material de partida de moldeo refractario preferentemente presenta un estado vertible, especialmente para habilitar el procesamiento de la mezcla de material de moldeo según la invención en disparadoras de machos convencionales.

25 Los vidrios solubles como aglutinante inorgánico contienen silicatos alcalinos disueltos y puede producirse por disolución de silicatos de tipo cristal de litio, sodio y/o potasio en agua. El vidrio soluble preferentemente tiene una fracción molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ en el rango de 1,6 a 4,0, particularmente 2,0 a menos de 3, 5, en donde M representa litio, sodio o potasio. Los aglutinantes pueden basarse también en vidrios solubles que contienen más de uno de los iones alcalinos mencionados, tales como los vidrios solubles modificados con litio conocidos por el documento DE 2652421 A1 (= GB1532847 A) . Además, los vidrios solubles también pueden contener iones polivalentes, por ejemplo los vidrios solubles modificados por Al descritos en el documento EP 2305603 A1 (= WO 2011/042132 A1) . Los vidrios solubles modificados con B también son posibles. Los vidrios solubles tienen una fracción de sólidos en el rango de 25 a 65 % en peso, preferiblemente de 30 a 60 % en peso. La fracción de sólidos se refiere a la cantidad de SiO_2 y M_2O contenida en el vidrio soluble. Dependiendo de la aplicación y el nivel de resistencia deseado, se usa entre el 0,5 % en peso y el 5 % en peso del aglutinante a base de vidrio soluble, preferiblemente entre el 0,75 % en peso y el 4 % en peso, de manera particularmente preferible entre el 1 % en peso y el 3,5 % en peso, en cada caso con respecto al material de partida de moldeo. Los datos se refieren a la cantidad total del aglutinante de vidrio soluble, incluyendo el disolvente (particularmente acuoso) o diluyente y la fracción sólida (= 100 %).

40 Sorprendentemente se encontró que mediante la adición de los óxidos metálicos mixtos particulados anteriormente mencionados para la mezcla del material de moldeo, se pueden fabricar moldes de fundición basados en aglutinantes inorgánicos, que no solo tienen alta resistencia tanto inmediatamente después de su fabricación como en un almacenamiento prolongado, sino que también llevan a una buena calidad de superficie de la pieza de fundición, en particular de hierro y acero. Por óxidos metálicos mixtos particulados que contienen en cada caso, además de un óxido de aluminio, adicionalmente un óxido de circonio, no solo se entienden óxidos de aluminio y óxidos de circonio puros, sino también óxidos mixtos tales como silicatos de aluminio y óxido de circonio o mezclas de material heterogéneo, es decir, que consisten en diversas fases que, entre otras cosas, consisten en uno o varios sólidos o fases que contienen óxido de aluminio y que contienen óxido de circonio.

50 El óxido metálico mixto particulado de acuerdo con la invención está preferiblemente seleccionado de uno o más miembros del grupo de a) corindón más dióxido de circonio, b) mullita de circonio, c) corindón de circonio y d) silicatos de aluminio más dióxido de circonio, y pueden contener también opcionalmente óxidos metálicos. En el caso de un material no amorfo (es decir, se presenta en este caso cristalinidad o cristalinidad parcial), los silicatos de aluminio son preferentemente nesosilicatos, es decir, las unidades de SiO_4 (tetraédricas) contenidas en la estructura no están enlazadas directamente entre sí (sin vínculos de Si-O-Si); en cambio, están presentes enlaces de las unidades tetraédricas de SiO_4 tetraédricas para formar uno o más átomos de Al (Si-O-Al) . En la estructura de los nesosilicatos aquí reivindicados, los átomos de Al están presentes en 4, 5 y/o 6 veces en coordinación con los átomos de oxígeno. Los representantes típicos de estos nesosilicatos son (según *Systematik der Minerale nach Strunz* [Tablas Mineralógicas de Strunz], 9ª ed.), por ejemplo, mullita (incluyendo mullita fundida y mullita sinterizada así como mullita que contiene ZrO_2), sillimanita y otros miembros del grupo de la sillimanita (por ejemplo, cianita o andalucita), en donde se usa de manera particularmente preferible la cianita del grupo de sillimanita. Un silicato de aluminio amorfo con más del 50 % de átomos de aluminio con respecto al total de todos los átomos de silicio y aluminio que contienen de igual manera circonio/óxido de circonio o un polvo que contiene óxido de aluminio y óxido de circonio es especialmente preferido, el cual se produce como un subproducto en la fabricación de corindón de circonio y se describirá a mayor detalle a continuación.

65 Por silicato de aluminio en el sentido de esta invención se entienden generalmente óxidos mixtos de aluminio-silicio,

es decir, que también aluminosilicatos y aluminosilicatos.

- 5 La finura de los óxidos metálicos mixtos particulados según la invención puede determinarse por tamizado. °C, el residuo que pasa a través de un tamiz de tamaño de malla de 75 µm (malla 200) asciende a no más de aproximadamente 50 % en peso, preferiblemente no más de aproximadamente 30 % en peso, más preferiblemente no más de aproximadamente 20 % en peso, y de manera particularmente preferible no más de aproximadamente 15 % en peso.
- 10 El residuo de tamiz se determina por análisis de tamiz de acuerdo con DIN 66165 (Parte 2) según un método de tamizado mecanizado, en donde de acuerdo con una forma de realización, no se utilizan ayudas para tamizado, y de acuerdo con otra forma de realización un anillo de cadena también se utiliza como ayuda para tamizado.
- 15 La forma de grano de los óxidos metálicos mixtos particulado puede ser básicamente cualquier forma, por ejemplo fibrosa, astillada, con borde filoso, en forma de oblea, con bordes redondeados o redonda. Se prefieren, sin embargo, las formas de partículas con bordes redondeados y redondas son preferidas. De manera especialmente preferible, se utilizan formas de partículas redondeadas, en donde estas pueden ser elipsoidales o esféricas, en esta invención se prefieren las esféricas.
- 20 La relación de la extensión longitudinal mayor de la extensión longitudinal menor de las formas de partículas respectivas (para todas las direcciones en el espacio) es preferiblemente menor a 10:1, de manera particularmente preferible menor a 5:1 y particularmente preferible menor a 3:1. Debido a que las formas de partículas esféricas son especialmente ventajosas, una relación de una extensión longitudinal mayor de una extensión longitudinal menor de 1.1:1 a 1:1 es ideal.
- 25 El tamaño medio de partícula primaria de los óxidos metálicos mixtos particulados según la invención, que puede determinarse con la generación de imágenes SEM y evaluación gráfica es °C mayor desde 0,01 µm y preferiblemente mayor de 0,02 µm. Este tamaño de partícula es también °C menor de 50 µm, preferiblemente menor de 20 µm, de manera particularmente preferible menor de 10 µm y de manera especialmente preferible menor de 5 µm.
- 30 Además, la superficie media específica de los óxidos metálicos mixtos particulados se determinó mediante mediciones de adsorción de gases (método BET) según la norma 66131. La superficie específica de esta sustancia es °C menor de 50 m²/g, preferiblemente menor de 30 m²/g, de manera particularmente preferible menor de 17 m²/g. La superficie específica de esta sustancia es mayor de 0,1 m²/g, preferiblemente mayor de 0,5 m²/g y de manera particularmente preferible mayor de 1 m²/g.
- 35 El dióxido de circonio puede estar presente en la modificación tetragonal o monoclin. De manera especialmente preferible, especialmente para la fabricación de superficies de fundición lisas, se utiliza un óxido metálico mixto particulado que se forma como un subproducto en la fabricación de corindón de circonio y se describirá con mayor detalle en adelante. Los constituyentes principales de este polvo son Al₂O₃, ZrO₂ y SiO₂, en donde estos óxidos pueden estar presentes en diversas modificaciones del óxido puro o en forma de óxidos mixtos.
- 40 La fracción de aluminio, calculada como Al₂O₃, el óxido metálico mixto particulado o el polvo, es ventajosamente mayor de 25 % en peso, preferiblemente mayor de 30 % en peso, de manera particularmente preferible mayor de 35 % en peso y de manera muy de manera especialmente preferible mayor de 40 % en peso.
- 45 La fracción de aluminio, calculada como Al₂O₃, en el óxido metálico mixto particulado o el polvo es generalmente menor de 80 % en peso, preferiblemente menor de 70 % en peso, de manera particularmente preferible menor de 65 % en peso y de manera muy de manera especialmente preferible menor de 60 % en peso.
- 50 La fracción de circonio calculada como ZrO₂ en el óxido metálico mixto particulado o el polvo es ventajosamente mayor de 2 % en peso, preferiblemente mayor de 4 % en peso, de manera particularmente preferible mayor de 8 % en peso. La fracción de circonio calculada como ZrO₂ en el óxido metálico mixto particulado o el polvo es generalmente menor de 50 % en peso, preferiblemente menor de 40 % en peso y de manera particularmente preferible menor de 30 % en peso.
- 55 La fracción de silicio (excepto el óxido de silicio amorfo particulado), calculado como SiO₂, en el óxido metálico mixto particulado o el polvo, cuando está presente, es ventajosamente mayor de 5 % en peso, preferiblemente mayor de 15 % en peso, y de manera particularmente preferible mayor de 20 % en peso. La fracción de silicio calculada como SiO₂ en el óxido metálico particulado mezclado o el polvo es usualmente menor de 60 % en peso, preferiblemente menor de 50 % en peso y preferiblemente menor de 45 % en peso. Otros óxidos también pueden estar presentes como contaminantes en el óxido metálico mixto particulado o el polvo, por ejemplo Fe₂O₃, Na₂O, TiO₂, MgO y CaO. La fracción de estos contaminantes de acuerdo con una perfeccionamientos usualmente menor de 12 % en peso, preferiblemente menor de 8 % en peso, y de manera particularmente preferible menor de 4 % en peso.
- 60 El aluminio está presente en varias fases en el polvo heterogéneo de la fabricación de corindón de circonio. El corindón (α-Al₂O₃) se puede determinar claramente como fase cristalina con ayuda de la difracción en polvo de rayos-X. Tales
- 65

medidas pueden ser realizadas, por ejemplo, en un difractor de protección inherente de la empresa *PANalytical* (*Xpert PW3040*), equipado con un monocromador primario y un detector sensible a la posición. Además se pueden encontrar pequeñas cantidades de mullita sintética cristalina (aproximadamente $Al_{2,4}Si_{1,6}O_{4,8}$) usando este método.

5 Además de estas fases halladas por la difracción en polvo de rayos-X, las mediciones de RMN de ^{27}Al en estado sólido indican que las fases adicionales que contienen aluminio están presentes, las cuales, según las conjeturas de los inventores, son amorfas. Dichas mediciones se pueden realizar, por ejemplo, utilizando un espectrómetro de *BRUKER AVANCE DSX 500* (densidad de flujo magnético Tesla 11,74) con la ayuda de la técnica de *Magic-Angle-Spinning* (MAS, aproximadamente 25 kHz).

10 Con imágenes de microscopio electrónico de barrido (imágenes de SEM producidas con, por ejemplo, *Nova NanoSEM 230* de la empresa FEI), los detalles de la forma de partícula primaria pueden visualizarse hasta el orden de magnitud de 0,01 μm . Además de las partículas de borde filoso y con astillas, se identificaron un gran número de partículas esféricas, que muestran un bajo grado de aglomeración y/o intercrecimiento entre sí.

15 Puede determinarse el tamaño medio de partícula primaria de las partículas esféricas a partir de las imágenes de SEM (por análisis gráfico) y puede ascender a entre 0,01 μm y 10 μm , especialmente entre 0,02 μm y 5 μm , de manera particularmente preferible entre 0,02 μm y 2 μm . A través de la unidad de EDX integrada en el microscopio electrónico de barrido, se puede determinar la composición elemental de las partículas esféricas por análisis de rayos X de dispersión de energía. La detección de los electrones secundarios se realizó por un detector en lente SE (TLD-SE). El análisis de rayos X de dispersión de energía se realizó mediante un sistema de la empresa EDAX. Durante este estudio se encontró que la mayoría de las partículas esféricas consisten en silicato de aluminio.

25 Sin estar limitados por teoría, los inventores sugieren que estas partículas esféricas de silicato de aluminio son amorfas y que la presencia de dichas partículas en la mezcla de material de moldeo tiene un efecto beneficioso sobre la compactación del mismo y en la calidad de la superficie de la pieza de fundición correspondiente. Esto se observa tanto en la fundición de hierro y de acero como en la fundición de aluminio, y por lo tanto el uso de este polvo que contiene óxido de aluminio y óxido de circonio de la fabricación de corindón de circonio es particularmente preferido.

30 El óxido metálico mixto particulado de acuerdo con la invención con relación a la fracción de óxidos u óxidos mixtos que comprenden por lo menos un óxido de aluminio y por lo menos un óxido de circonio está entre 0,05 % en peso y 2,0 % en peso, preferiblemente entre 0,1 % en peso y 2,0 % en peso, de manera particularmente preferible entre 0,1 % en peso y 1,5 % en peso, y muy de manera especialmente preferible entre 0,2 % en peso y 1,2 % en peso o incluso entre 0,2 % en peso y 0,8 % en peso, en la composición del material de moldeo, en cada caso con respecto al material de partida de moldeo, o se añade a la composición de material de moldeo en las fracciones anteriores.

35 En una forma de realización adicional preferida, una fracción de un SiO_2 particulado amorfo se puede añadir a la mezcla de material de moldeo de acuerdo con la invención para aumentar el nivel de resistencia de los moldes de fundición fabricados con dichas mezclas de material de moldeo. Un aumento en la resistencia de los moldes de fundición, particularmente el aumento en la resistencia térmica puede ser ventajoso en el proceso de fabricación automatizado. Ventajosamente, el dióxido de silicio particulado amorfo tiene un tamaño de partícula menor de 300 μm , preferiblemente menor de 200 μm , de manera particularmente preferible menor de 100 μm y por ejemplo, tiene un tamaño medio de partícula primaria de entre 0,05 μm y 10 μm . El tamaño de partícula puede determinarse por análisis de tamizado. De manera especialmente preferible, el residuo de tamizado en un tamiz con un tamaño de malla de 63 μm es menor de 10 % en peso, preferiblemente menor de 8 % en peso.

40 La determinación del tamaño de partícula del residuo de tamizado se realiza mediante análisis de tamiz según la norma 66165 (Parte 2) procedimiento según un procedimiento de tamizado mecánico, en donde según una forma de realización, no se utilizan ayudas de tamizado, y de acuerdo con otra forma de realización, también se utiliza un anillo de cadena como ayuda de tamizado. El tamaño de partícula primaria está determinado por la dispersión de luz dinámica ligera y puede ser comprobado por SEM.

45 El dióxido de silicio particulado amorfo puede agregarse como parte del óxido metálico mixto particulado o por separado. Sin importar lo anterior, las indicaciones realizadas con respecto a la concentración del óxido metálico mixto particulado y el dióxido de silicio particulado amorfo deben entenderse en cada caso sin el (los) otro(s) componente (s). En caso de duda, se deben calcular los componentes.

50 El SiO_2 amorfo usado preferiblemente según la presente invención tiene un contenido de agua menor de 15 % en peso, especialmente menor de 5 % en peso y de manera particularmente preferible menor de 1 % en peso. En particular, el SiO_2 amorfo se añade en forma de polvo.

55 El SiO_2 amorfo utilizado pueden ser sílices producidos sintéticamente o de procedencia natural. Sin embargo, este último, conocido, por ejemplo, por el documento DE 102007045649, no es preferido, ya que por regla general contienen fracciones cristalinas sustanciales y por lo tanto se clasifican como carcinógenas. Por sintético se entiende el SiO_2 amorfo de procedencia no natural, es decir, la producción del mismo comprende una reacción química, por ejemplo, la producción de soles de sílice por procesos de intercambio iónico a partir de soluciones de silicato alcalino, la

precipitación de las soluciones de silicato alcalino, la hidrólisis de llama de tetracloruro de silicio, la reducción de arena de cuarzo con coque en un horno de arco eléctrico durante la producción de ferro silicio y silicio. El SiO₂ amorfo producido según los dos últimos procedimientos mencionados es también conocido como SiO₂ pirogénico.

5 A veces, el SiO₂ amorfo sintético se define solo como ácido silícico precipitado (n.º de CAS 112926-00-8) y SiO₂ producido por hidrólisis de llama (sílice pirogénico, sílice ahumado, n.º de CAS 112945-52-5), mientras que el producto originado durante la fabricación de ferro silicio o silicio se designa meramente como SiO₂ amorfo (sílice ahumado, microsíllice, n.º de CAS 69012-64-12). Para los fines de la presente invención, el producto obtenido durante la producción de ferro silicio o silicio también se denominará SiO₂ amorfo sintético.

10 Preferiblemente se usan ácidos silícicos de precipitación y SiO₂ pirogénico, es decir, este último producido por hidrólisis de llama o en un arco eléctrico. De manera particularmente preferente se emplean SiO₂ amorfo producido por la degradación térmica de ZrSiO₄ (cf. DE 102012020509: la fracción de circonio se añade como ZrO₂ al óxido metálico mixto particulado, y la otra fracción a dióxido de silicio amorfo) y el SiO₂ producido por oxidación de Si metálico
15 un gas que contiene oxígeno (cf. DE 102012020510) de manera especialmente preferible. También se prefiere el polvo de sílica amorfa (principalmente SiO₂ amorfo), producido a partir de cuarzo cristalino por fusión y enfriamiento rápido, por lo que las partículas están presentes en forma esférica y no astillada (cf. DE 102012020511). El tamaño medio de partícula primaria del dióxido de silicio sintético amorfo puede ser de entre 0,05 µm y 10 µm, particularmente de entre 0,1 µm y 5 µm, de manera particularmente preferible entre 0,1 µm y 2 µm. El tamaño medio de partícula primaria
20 puede determinarse, por ejemplo, usando dispersión de luz dinámica (por ejemplo, *Horiba LA 950*) y comprobarse por imágenes de microscopio electrónico de barrido (imágenes de SEM con, por ejemplo, *Nova NanoSEM 230* de FEI).

Además, se pueden visualizar los detalles de la forma de partícula primaria hasta el orden de magnitud de 0,01 µm usando formación de imágenes de SEM. Para las mediciones de SEM, las muestras de SiO₂ se dispersaron en agua
25 destilada y luego se aplicaron a un soporte de aluminio pegado a una tira de cobre antes de evaporar el agua.

Además, la superficie específica del dióxido de silicio sintético amorfo se determinó mediante mediciones de adsorción de gas (método de BET) según la norma 66131. La superficie específica del SiO₂ sintético amorfo es de entre 1 y 200 m²/g, particularmente entre 1 y 50 m²/g, de manera particularmente preferible entre 1 y 30 m²/g. Opcionalmente, los
30 productos se pueden mezclar también, por ejemplo, para obtener mezclas selectivamente con ciertas distribuciones de tamaño de partículas.

La pureza del SiO₂ amorfo puede variar en gran medida, dependiendo del método de producción y el productor. Los tipos adecuados resultaron ser los que contienen por lo menos 85 % en peso de SiO₂, preferiblemente al menos 90 %
35 en peso y de manera particularmente preferible al menos 95 % en peso. Dependiendo del uso y nivel de resistencia deseada, se utiliza entre 0,1 % en peso y 2 % en peso del SiO₂ particulado amorfo, preferiblemente entre 0,1 % en peso y 1,8 % en peso, de manera particularmente preferible entre 0,1 % en peso y 1,5 % en peso, en cada caso con respecto al material de partida de moldeo.

40 La relación de aglutinante de vidrio soluble a óxido metálico mixto particulado y SiO₂ amorfo si está presente puede variar dentro de amplios límites. Esto ofrece la ventaja de mejorar considerablemente la resistencia inicial de los machos, es decir, la resistencia inmediatamente después de la extracción de la herramienta, sin afectar sustancialmente la resistencia final. Esto es de gran interés especialmente en fundición de metales ligeros. Por una parte, se desean altas resistencias iniciales con el fin de poder transportar los machos o combinarlos en paquetes de
45 machos completos sin problemas después de su fabricación, y por otra parte, las resistencias finales no deberán ser demasiado grandes, con el fin de evitar problemas durante la desintegración del macho después la colada, es decir, el material de partida de moldeo deberá poderse retirar de las cavidades del molde de fundición sin problema alguno después de la fundición.

50 Con respecto al peso del aglutinante (incluyendo diluyente o disolvente), el SiO₂ amorfo preferiblemente está contenido en una fracción de 2 a 60 % en peso, de manera particularmente preferible de 3 a 55 % en peso, y de manera especialmente preferible entre 4 y 50 % en peso, o de manera particularmente preferible con base en la respecto a relación de la fracción de sólidos del vidrio soluble a SiO₂ amorfo de 10: 1 a 1:1.2 (partes en peso).

55 La adición de SiO₂ amorfo según el documento EP 1802409 B1 puede tener lugar tanto antes como después de la adición del aglutinante, directamente en el material refractario, pero también, como se describe en el documento EP 1884300 A1 (= US 2008/029240 A1), se puede producir primero una premezcla de SiO₂ con por lo menos una parte del aglutinante o el hidróxido de sodio y después mezclarse con el material refractario. El aglutinante o fracción de aglutinante que todavía puede estar presente y no fue utilizado para la premezcla puede añadirse al material refractario
60 antes o después de la adición de la premezcla o junto con la misma. Preferiblemente, el SiO₂ amorfo se agrega al material refractario antes de la adición de aglutinante.

En una forma de realización adicional, puede añadirse sulfato de bario a la mezcla del material de moldeo (documento DE 102012104934) para mejorar aún más la superficie de la pieza fundición, especialmente en fundición de metales
65 ligeros, por ejemplo, fundición de aluminio. El sulfato de bario puede ser producido sintéticamente así como sulfato de bario natural, es decir, puede añadirse en forma de minerales que contienen sulfato de bario, como barita o espato

pesado.

5 El sulfato de bario producido sintéticamente (también llamado *Blanc Fixe*) se produce, por ejemplo, con la ayuda de una reacción de precipitación. Para este propósito, generalmente se disuelven en agua los compuestos de bario de fácil disolución (sales de bario). Después el sulfato de bario poco soluble se precipita mediante la adición de sales de sulfato solubles (por ejemplo, sulfato de sodio) o ácido sulfúrico. El sulfato de bario precipitado es filtrado, secado y posiblemente molido.

10 El sulfato de bario natural es obtenido como mineral crudo y luego es procesado por diferentes procedimientos (por ejemplo, densidad de clasificación, molido, etc.). Preferiblemente, el sulfato de bario tiene una pureza de más de 85 % en peso, de manera particularmente preferible de más de 90 % en peso.

15 El sulfato de bario obtenido naturalmente puede, por ejemplo, contener fluoruro de calcio como contaminante. La fracción de fluoruro de calcio puede ser \leq de aproximadamente 5 % con respecto al peso total del sulfato de bario natural.

20 El tamaño medio de partícula del sulfato de bario a ser utilizado según la invención se sitúa preferiblemente entre 0,1 μm y 90 μm . La distribución de tamaño de partícula puede ser determinada, por ejemplo, mediante dispersión de luz dinámica (por ejemplo, Horiba LA 950). Preferiblemente, el residuo de tamizado sobre un tamiz con un tamaño de malla de 45 μm es menor de 20 % en peso, de manera particularmente preferible menor de 10 % en peso, de manera especialmente preferible menor de 5 % en peso. El residuo de tamizado se determina por análisis de tamiz de acuerdo con la norma DIN 66165 (Parte 2) según un método de filtrado mecanizado, en donde según una forma de realización no se utilizan ayudas de tamizado y de acuerdo con otra forma de realización, se utiliza adicionalmente un anillo de cadena como ayuda de tamizado.

25 El sulfato de bario se agrega preferiblemente en una cantidad de 0,02 a 5,0 % en peso, de manera particularmente preferible de 0,05 a 3,0 % en peso, de manera particularmente preferible de 0,1 a 2,0 % en peso o 0,3 a 0,99 % en peso, en cada caso con respecto a la mezcla del material de moldeo total.

30 Según otra forma de realización más, otras sustancias caracterizadas por baja humectación con aluminio fundido pueden añadirse a la mezcla del material de moldeo según la invención, por ejemplo, nitruro de boro.

35 Tal mezcla de sustancias con baja humectabilidad, que contienen sulfato de bario, entre otras sustancias, como agente de baja humectabilidad, puede resultar también en una superficie de fundición lisa libre de adhesión de arena. Con respecto a la cantidad total de sustancias de poca o ninguna humectabilidad, la fracción de sulfato de bario debe ser mayor de 5 % en peso, preferiblemente mayor de 10 % en peso, de manera particularmente preferible mayor de 20 % en peso o mayor de 60 % en peso.

40 El límite superior es sulfato de bario puro; en este caso la fracción del sulfato de bario en las agentes no-humectables es de 100 % en peso. La mezcla de sustancias con poca o ninguna humectabilidad preferiblemente se agrega en una cantidad de 0,02 a 5,0 % en peso, de manera particularmente preferible de 0,05 a 3,0 % en peso, de manera particularmente preferible de 0,1 a 2,0 % en peso o de 0,3 a 0,99 % en peso, en cada caso con respecto a la mezcla de material de moldeo.

45 En una forma de realización adicional, la mezcla de material de moldeo según la invención puede comprender un compuesto que contiene fósforo. Esta adición es preferida en el caso de secciones de paredes muy delgadas de un molde de fundición. Preferiblemente son compuestos de fósforo inorgánico, en donde el fósforo está presente preferiblemente en el paso de oxidación + 5. A través de la adición de compuestos que contienen fósforo, se puede aumentar aún más la estabilidad del molde de fundición. Esto es de particular importancia cuando el metal líquido golpea una superficie inclinada durante la fundición de metales y ejerce un efecto de alta erosión debido a la alta presión metalostática o puede conducir a deformaciones de las secciones de paredes particularmente delgadas del molde de fundición.

50 El compuesto que contiene fósforo está presente preferiblemente en la forma de un fosfato u óxido fosforoso. El fosfato puede estar presente a este respecto como un fosfato de metal alcalinos o alcalinotérreo, en donde se prefieren los fosfatos de metales alcalinos y en este sentido especialmente las sales de sodio de los mismos.

55 Teóricamente, también pueden usarse fosfatos de amonio o fosfatos de otros iones metálicos. Los fosfatos de metales alcalinos o alcalinotérreos mencionados como preferidos, sin embargo, son de fácil acceso y están fácilmente disponibles en cualquier cantidad deseada a costos razonables. Los fosfatos de iones metálicos polivalentes, particularmente los iones metálicos trivalentes, no se prefieren. Se observó que cuando se utilizan dichos fosfatos de iones metálicos polivalentes, particularmente los iones metálicos trivalentes, se acorta el tiempo de procesamiento de la mezcla del material de moldeo. Si el compuesto que contiene fósforo de la mezcla del material de moldeo se agrega en forma de un óxido de fósforo, el óxido de fósforo se presenta preferiblemente en forma de pentóxido de fósforo. Sin embargo, también se pueden utilizar trióxido de fósforo y tetróxido de fósforo.

65 Los ortofosfatos así como los polifosfatos, pirofosfatos o metafosfatos pueden utilizarse también como fosfatos. Los

fosfatos se pueden, por ejemplo, producir por la neutralización de los ácidos correspondientes con una base correspondiente, por ejemplo una base de metal alcalino tal como NaOH, o, dado el caso también una base de metal alcalinotérreo, en donde no todas las cargas negativas del fosfato necesitan estar saturadas con iones metálicos. Tanto los fosfatos de metal, como fosfatos de hidrógeno metálicos y fosfatos de dihidrógeno metálicos pueden utilizarse, como por ejemplo Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 y NaH_2PO_4 . Pueden utilizarse fosfatos anhidros como hidratos de fosfatos. Los fosfatos pueden introducirse en la mezcla del material de moldeo tanto en forma cristalina o como amorfa.

Los polifosfatos se definen particularmente como fosfatos lineales que contienen más de un átomo de fósforo, en donde los átomos de fósforo están unidos entre sí por puentes de oxígeno. Los polifosfatos se obtienen por condensación de los iones de ortofosfato con división de agua, por lo que se obtiene una cadena lineal de tetraedros de PO_4 conectados entre sí a través de sus extremos. Los polifosfatos tienen la fórmula general $(\text{O}(\text{PO}_3)_n)^{(n+2)-}$, en donde n corresponde a la longitud de la cadena. Un polifosfato puede comprender hasta varios cientos tetraedros de PO_4 . Sin embargo, se utilizan preferiblemente polifosfatos con longitudes de cadena más cortas. Preferiblemente n tiene valores de 2 a 100, de manera particularmente preferible de 5 a 50. Los polifosfatos más altamente condensados pueden también usarse, es decir, los polifosfatos en los que los tetraedros de PO_4 se unen en más de dos extremos y por lo tanto presentan polimerización en dos o tres dimensiones.

Los metafosfatos se definen como estructuras cíclicas formadas por tetraedros de PO_4 conectados entre sí por sus extremos. Los metafosfatos tienen el general fórmula $((\text{PO}_3)_n)^{n-}$, en donde n es por lo menos 3. Preferiblemente n tiene valores de 3 a 10.

Pueden utilizarse tanto fosfatos individuales como mezclas de distintos fosfatos y/u óxidos de fósforo.

La fracción preferida del compuesto que contiene fósforo, con respecto al material de partida de moldeo refractario, está entre 0,05 y 1,0 % en peso. En una fracción de menos de 0,05 % en peso no se observa ningún efecto definitivo en la estabilidad dimensional del molde de fundición. Si la fracción de fosfato supera 1,0 % en peso, la resistencia térmica del molde de fundición disminuye considerablemente. Preferiblemente, la fracción del compuesto que contiene fósforo se selecciona de entre 0,1 y 0,5 % en peso. El compuesto inorgánico que contiene fósforo contiene preferiblemente entre 40 y 90 % en peso, de manera particularmente preferible entre 50 y 80 % en peso de fósforo, calculado como P_2O_5 . El compuesto que contiene fósforo en sí se puede agregar a la mezcla del material de moldeo en forma de sólido o disuelta. Preferiblemente, el compuesto que contiene fósforo se agrega a la mezcla del material de moldeo como un sólido. Si el compuesto que contiene fósforo se agrega en forma disuelta o sólida, se prefiere el agua como el disolvente.

Se encontró como una ventaja adicional de una adición de compuestos que contienen fósforo a las mezclas de materiales de moldeo para la fabricación de moldes de fundición, que los moldes muestran muy buena desintegración después fundición de metales. Esto es cierto para los metales que requieren de temperaturas de fundición más bajas, tales como los metales ligeros, particularmente aluminio. En el caso de fundición de hierro, las temperaturas de más de 1200 °C afectan el molde de fundición, por lo que existe un mayor riesgo de vitrificación del molde de fundición y por lo tanto existe un empeoramiento de las características de desintegración.

En una forma de realización adicional, los compuestos orgánicos (según los documentos EP 1 802 409 B1 y WO 2008/046651) pueden añadirse a la mezcla del material de moldeo según la invención. Una adición reducida de compuestos orgánicos puede ser ventajosa para aplicaciones específicas - por ejemplo, para regular la expansión térmica de la mezcla del material de moldeo curada. Sin embargo, tal adición no es preferible, ya que esto se asocia una vez más a las emisiones de CO_2 y otros productos de pirólisis.

Los aglutinantes que contienen agua generalmente muestran una fluidez inferior comparada con los aglutinantes a base de disolventes orgánicos. Esto significa que las herramientas de moldeo con pasajes estrechos y múltiples cambios de direcciones tampoco pueden ser llenadas.

Como resultado, los machos pueden tener secciones con compactación inadecuada, que a su vez puede resultar en errores de fundición durante la colada. Según una forma de realización ventajosa, la mezcla del material de moldeo según la invención contiene una fracción de lubricantes tipo oblea, especialmente grafito o MoS_2 . Sorprendentemente se ha demostrado que al añadir estos lubricantes, especialmente el grafito, se pueden fabricar moldes complejos con secciones de pared delgada, en donde los moldes de fundición continuamente tienen una alta densidad y resistencia uniformes, por lo que esencialmente no se observaron defectos de fundición durante el fundido. La cantidad de lubricante tipo escama añadido, particularmente grafito, preferiblemente equivale a de 0,05 a 1 % en peso, de manera particularmente preferible 0,05 a 0,5 % en peso, con respecto al material de partida de moldeo.

Además, pueden utilizarse sustancias surfactantes, particularmente tensoactivos, para mejorar la fluidez de la mezcla del material de moldeo. Los representantes apropiados de estos compuestos se describen, por ejemplo, en el documento WO 2009/056320 (= US 2010/0326620 A1). Particularmente, en este caso cabe mencionar en particular tensoactivos con grupos sulfato o sulfonato.

Una sustancia surfactante se define como una sustancia que puede formar una capa monomolecular sobre una

superficie acuosa y así por ejemplo es capaz de formar una membrana. Además, una sustancia surfactante reduce la tensión superficial del agua. Las sustancias surfactantes convenientes son, por ejemplo, aceites de silicona.

5 De manera especialmente preferible, la sustancia surfactante es un tensioactivo. Los tensioactivos comprenden una parte hidrófila (cabeza) y una parte hidrófoba larga (cola) que están lo suficientemente equilibradas en sus características que los tensioactivos pueden formar, por ejemplo, micelas en una fase acuosa o pueden ser enriquecidos en la interfaz.

10 Inherentemente, todas las clases de tensioactivos pueden ser utilizadas en la mezcla del material de moldeo según la invención. Además de los tensioactivos aniónicos son adecuados tensioactivos no iónicos, los tensioactivos catiónicos y los tensioactivos anfotéricos pueden usarse también.

15 Ejemplos de tensioactivos no iónicos son, por ejemplo, alcoholes de cadena larga etoxilados o propoxilados, aminas o ácidos, tales como etoxilados de alcoholes grasos, etoxilados de alquilfenol, etoxilados de amina grasa, etoxilados de ácidos grasos, los propoxilados o tensioactivos de azúcar correspondientes, por ejemplo, poliglicósidos a base de alcohol grasa. Los alcoholes grasos preferiblemente comprenden de 8 a 20 átomos de carbono. Los tensioactivos catiónicos adecuados son compuestos de alquilamonio y compuestos de imidazolinio.

20 Preferiblemente, los tensioactivos aniónicos se usan para la mezcla de material de moldeo de acuerdo con la invención. Como un grupo polar, hidrófilo, el tensioactivo aniónico comprende preferiblemente un grupo sulfato, sulfonato, fosfato o carboxilato, en donde los grupos sulfato y fosfato son preferidos particularmente. Si se utilizan tensioactivos aniónicos que contienen grupo sulfato, se utilizan preferiblemente los monoésteres del ácido sulfúrico. Si se utilizan grupos fosfato como el grupo polar del tensioactivo aniónico, son particularmente preferidos los monoésteres y diésteres de ácido ortofosfórico.

25 Los tensioactivos utilizados en la mezcla del material de moldeo según la invención tienen en común el hecho de que la sección no polar, hidrófoba (posterior) está formada preferiblemente por grupos alquilo, arilo y/o aralquilo que comprenden preferiblemente más de 6 átomos de carbono, de manera particularmente preferible de 8 a 20 átomos de carbono. La sección hidrófoba puede tener tanto cadenas lineales como estructuras ramificadas. Asimismo, pueden utilizarse mezclas de varios tensioactivos. Los tensioactivos aniónicos particularmente preferidos se seleccionan del grupo de oleil sulfatos, estearil sulfato, palmitil sulfato, miristil sulfato, lauril sulfato, decil sulfato, octil sulfato, 2-etilhexil sulfato, 2-etildecil sulfato, 2-etildecil sulfato, palmitoleil sulfato, linolil sulfato, lauril sulfonato, 2-etildecil sulfonato, palmitil sulfonato, estearil sulfonato, 2-etilestearil sulfonato, linolil sulfonato, hexil fosfato, 2-etilhexil fosfato, capril fosfato, lauril fosfato, miristil fosfato, palmitil fosfato, palmitoleil fosfato, oleil fosfato, estearil fosfato, poli-(1,2-etanodil)-fenol hidroxifosfato, poli-(1,2-etanodil)-estearil fosfato, y poli-(1,2-etanodil)-oleil fosfato.

40 En la mezcla de material de moldeo de acuerdo con la invención, la sustancia surfactante pura, con respecto al peso del material de partida de moldeo refractario, está preferiblemente presente en una fracción de 0,001 a 1 % en peso, de manera particularmente preferible 0,01 a 0,2 % en peso. Con frecuencia, estas sustancias tensoactivas están disponibles comercialmente como solución al 20 % a 80 %. En este caso, las soluciones acuosas de las sustancias surfactantes son particularmente preferidas.

45 Básicamente, la sustancia surfactante puede agregarse a la mezcla de material de moldeo en forma disuelta, por ejemplo en el aglutinante, como un componente separado o a través de un componente sólido que funciona como un vehículo, por ejemplo en un aditivo. De manera especialmente preferible, la sustancia surfactante se disuelven en el aglutinante.

50 Además de los constituyentes mencionados, la mezcla del material de moldeo según la invención puede comprender aditivos adicionales. Por ejemplo, pueden agregarse agentes de liberación interna para facilitar el desprendimiento de los moldes de fundición de la herramienta de moldeo. Los agentes de separación internos adecuados son, por ejemplo, estearato de calcio, ésteres de ácidos grasos, ceras, resinas naturales o resinas alquídicas especiales.

55 Además, también pueden añadirse a la mezcla del material de moldeo según la invención silanos para aumentar la estabilidad de los moldes y machos contra la alta humedad atmosférica y/o contra los recubrimientos de material de moldeo a base de agua. Según otra forma de realización preferida, la mezcla del material de moldeo según la invención contiene una fracción de por lo menos un silano. Los silanos adecuados son, por ejemplo, aminosilanos, epoxisilanos, mercaptosilanos, hidroxisilanos y ureidosilanos. Ejemplos de silanos adecuados son aminopropil trimetoxisilano, hidroxipropil-trimetoxi silano, 3-ureidopropil trietoxisilano, mercapto propil trimetoxisilano, glicidoxipropil trimetoxi silano, glicidoxipropil trimetoxisilano, (3,4-epoxiciclohexil)trimetoxisilano y N-(aminoetil)-aminopropil trimetoxisilano. Con respecto al aglutinante, °C se usa de 0,1 a 2 % en peso de silano, preferiblemente de 0,1 a 1 % en peso. Los aditivos adicionales adecuados son siliconados de metal alcalino, por ejemplo, metilsiliconato de potasio, de los cuales puede usarse de 0,5 a 15 % en peso, preferiblemente de 1 a 10 % en peso y de manera particularmente preferible de 1 a 5 % en peso con respecto al aglutinante. Si la mezcla del material de moldeo contiene silanos y/o siliconados de metal alcalino, generalmente se añaden al incorporarlos en el aglutinante por anticipado. Sin embargo, también se pueden añadir al material de moldeo como componentes separados.

65 La mezcla del material de moldeo según la invención representa una mezcla intensiva de por lo menos los

constituyentes mencionados. Las partículas del material de partida de moldeo refractario están preferiblemente recubiertas con una capa del aglutinante. Una firme cohesión entre las partículas del material de partida de moldeo refractario puede lograrse mediante la evaporación del agua presente en el aglutinante (aproximadamente de 40-70 % en peso, con respecto al peso del aglutinante).

5 A pesar de las altas resistencias que se pueden lograr con el sistema de aglutinante según la invención, después de la colada, los moldes de fundición fabricados con la mezcla de material de moldeo según la invención muestran una desintegración sorprendentemente buena, por lo que la mezcla de material de moldeo puede ser colada fácilmente de nuevo desde secciones estrechas y angulares del molde de fundición después del fundido. Los moldes fabricados a partir de la mezcla del material de moldeo según la invención son generalmente adecuados para la fundición de metales, por ejemplo metales ligeros, metales no ferrosos o metales ferrosos. Sin embargo, la mezcla del material de moldeo según la invención es especialmente adecuada para la fundición de metales ferrosos.

15 La invención se refiere además a un procedimiento para fabricar moldes de fundición para el procesamiento de metales en donde se emplea la mezcla del material de moldeo según la invención. El procedimiento según la invención comprende los pasos de:

- Preparar la mezcla del material de moldeo descrita anteriormente;
- Moldear la mezcla del material de moldeo;
- Curar la mezcla del material de moldeo, de la cual se obtiene el molde de fundición curado.

La mezcla del material de moldeo se prepara preferiblemente en forma de un sistema multicomponente que comprende por lo menos los siguientes componentes (A) , (B) y dado el caso (F), que se presentan espacialmente separados entre sí:

- 25 (A) un componente aditivo en polvo que comprende por lo menos
- un óxido metálico mixto particulado, en donde el óxido metálico mixto particulado
 - 30 - es por lo menos un óxido mixto particulado, o
 - es una mezcla particulada de por lo menos dos óxidos, o
 - se presenta por lo menos un óxido mixto particulado junto con por lo menos un óxido particulado adicional o además de por lo menos otro óxido mixto particulado,
 - 35 y el óxido metálico mixto particulado comprende por lo menos un óxido del aluminio y por lo menos un óxido del circonio, y
 - ningún vidrio soluble; y

- (B) un componente aglutinante líquido (B) que comprende por lo menos:
- 40 - vidrio soluble que contiene agua; y dado el caso

- (F) un componente refractario vertible (F) que comprende:
- 45 - un material de partida de moldeo refractario y
 - ningún vidrio soluble.

Cada uno de los constituyentes adicionales de los componentes se define en más detalle a continuación. Específicamente, los componentes adicionales anteriormente mencionados pueden asignarse preferiblemente a los componentes (A), (B) y (F) como sigue:

- Componente (A) (componente añadido): SiO₂ amorfo particulado, sulfato de bario, compuesto que contiene fósforo (como sólido), compuestos orgánicos;
- Componente (B) (componente aglutinante): tensioactivos; compuestos que contienen fósforo (si es soluble en agua);
- Componente (F) (componente refractario): materiales sintéticos de moldeo.

Utilizando el sistema multicomponente, las mezclas del material de moldeo pueden ser producidas por la combinación de los componentes en las cantidades requeridas o mediante el suministro de los componentes con las cantidades requeridas de los constituyentes definidos más específicamente anteriormente.

En la fabricación de la mezcla del material de moldeo según la invención, el procedimiento seguido generalmente es que primero el material de partida de moldeo refractario se coloca en el recipiente, y después se añade el aglutinante mientras se agita. A este respecto el vidrio soluble y el óxido metálico mixto particulado según la invención pueden agregarse intrínsecamente en orden arbitrario.

Los aditivos descritos anteriormente pueden agregarse intrínsecamente a la mezcla del material de moldeo en cualquier forma deseada. Puede ser introducidos de forma individual o como una mezcla. De acuerdo con una forma de realización preferida, el aglutinante se prepara como un sistema de dos' componentes, en donde un primer componente líquido contiene el vidrio soluble y dado el caso (ver lo anterior) y un segundo componente sólido comprende el óxido metálico mixto particulado según la invención con, dado el caso, uno o más de los componentes descritos anteriormente, dióxido de silicio sintético amorfo, carbohidrato, fosfatos, un lubricante preferiblemente en forma de oblea y/o sulfato de bario, especialmente dióxido de silicio sintético amorfo.

En la fabricación de la mezcla del material de moldeo, el material de partida de moldeo refractario se coloca en un mezclador y después preferiblemente primero el o los componentes sólidos en forma de óxidos metálicos mixtos particulados, y dado el caso de dióxido de silicio amorfo, de sulfato de bario o de sólidos en polvo adicionales se añaden y mezclan con el material de partida de moldeo refractario.

La duración del mezclado se selecciona tal que se realiza una mezcla íntima del material de partida de moldeo refractario y el sólido añadido. La duración del mezclado depende de la cantidad de la mezcla del material de moldeo a ser preparada y el aparato de mezclado utilizado. La duración del mezclado se elige preferiblemente entre 1 y 5 minutos. Después, preferiblemente con un movimiento continuo de la mezcla, se añade el componente líquido del aglutinante y después se realiza el mezclado de la mezcla hasta formar una capa uniforme del aglutinante en los granulos del material de partida de moldeo refractario. Aquí también, la duración del mezclado depende de la cantidad de la mezcla de material de moldeo a ser producida y del aparato de mezclado utilizado. La duración del proceso de mezcla se selecciona preferiblemente entre 1 y 5 minutos. Un componente líquido se define como cualquiera de una mezcla de varios componentes líquidos o la totalidad de todos los componentes líquidos individuales, en donde estos últimos también se pueden añadir individualmente. Del mismo modo, un componente sólido se define como la mezcla de componentes sólidos individuales o la totalidad de todos los componentes sólidos antes descritos, en donde estos últimos se puede añadir a la mezcla del material de moldeo individualmente o uno por uno. Según otra forma de realización, primero el componente líquido del aglutinante puede añadirse al material de partida de moldeo refractario y solo después de eso, el componente sólido se puede agregar a la mezcla. Según otra forma de realización más, primero el 0,05 a 0,3 % de agua, con respecto al peso del material de partida de moldeo, se añade al material de partida de moldeo refractario, y solamente después de eso se agregan los componentes sólidos y líquidos del aglutinante.

En esta forma de realización, se puede lograr un efecto sorprendentemente positivo en el tiempo de procesamiento de la mezcla del material de moldeo. Los inventores suponen el efecto de retirar agua del componente sólido del aglutinante se reduce de esta manera, y el proceso de curado se atrasa correspondientemente. Después se le da la forma deseada a la mezcla del material de moldeo. En este proceso, se utilizan los procedimientos de moldeado habituales. Por ejemplo, la mezcla del material de moldeo puede dispararse en la herramienta de moldeo con una disparadora de machos que utiliza aire comprimido. La mezcla del material de moldeo es entonces curada en su totalidad, en donde pueden utilizarse todos los procedimientos conocidos para aglutinantes a base de vidrio soluble, por ejemplo, termocurado, gasificación con CO₂ o aire o una combinación de ambos y curado con catalizadores líquidos o sólidos.

Se prefiere el termocurado en el que la mezcla del material de moldeo se expone a una temperatura de 100 °C a 300 °C, preferiblemente de 120 a 250 °C. Durante el termocurado, el agua se extrae del agua de la mezcla del material de moldeo. Como resultado, se cree que las reacciones de condensación también se inician entre los grupos silanol, por lo que ocurre el reticulado del vidrio soluble.

Por ejemplo, el calentamiento puede ocurrir en una herramienta de moldeado, preferiblemente con una temperatura de 100 a 300 °C, de manera particularmente preferible a una temperatura de 120 a 250 °C. Es posible curar el molde de fundición totalmente incluso en la herramienta de moldeo. Sin embargo, también es posible curar solo las zonas exteriores del molde de fundición, para que tenga una resistencia adecuada como para retirarse de la herramienta de moldeo. El molde de fundición puede ser curado a continuación completamente al extraerse el agua adicional. Esto puede hacerse, por ejemplo, en un horno. La extracción del agua puede también ocurrir, por ejemplo, retirando el agua bajo presión reducida.

El curado de los moldes de fundición se puede acelerar soplando aire caliente en la herramienta de moldeo. En esta forma de realización del método, se logra una eliminación rápida del agua contenida en el aglutinante, por lo que el molde de fundición se consolida dentro de los periodos de tiempo convenientes para uso industrial. La temperatura del aire soplado es preferiblemente de 100 °C a 180 °C, de manera particularmente preferible de 120 °C a 150 °C.

La velocidad del flujo del aire caliente se ajusta preferiblemente de tal modo que el curado del molde de fundición se realiza dentro de los periodos de tiempo convenientes para uso industrial. Los periodos de tiempo dependen del tamaño de los moldes de fundición fabricados. Es deseable el curado en menos de 5 minutos, preferiblemente menos de 2 minutos. Sin embargo, en el caso de moldes de fundición muy grandes, pueden ser necesarios periodos de tiempo más largos.

La retirada del agua de la mezcla del material de moldeo también puede realizarse por calentamiento de la mezcla del

material de moldeo por irradiación de microondas. Sin embargo, la irradiación de microondas se lleva a cabo preferiblemente después de que el molde de fundición haya sido retirado de la herramienta de moldeo.

5 Para este fin, sin embargo, el molde de fundición ya debe tener una resistencia adecuada. Como se explicó anteriormente, esto puede lograrse, por ejemplo, si al menos una cubierta exterior del molde de fundición ya está curada en la herramienta de moldeo.

10 Los procedimientos según la invención son intrínsecamente adecuados para la fabricación de todos los moldes de fundición habitualmente empleados para fundición de metales, tal como por ejemplo de machos y moldes.

15 Los moldes de fundición fabricados a partir de la mezcla del material de moldeo según la invención, o con el procedimiento según la invención, presentan alta resistencia inmediatamente después de su fabricación, sin que la resistencia de los moldes de fundición después de curados sea tan alta que se susciten dificultades durante la retirada del molde de fundición después de la fabricación de fundición. Además, estos moldes de fundición presentan alta estabilidad en presencia de humedad atmosférica elevada, es decir, sorprendentemente los moldes de fundición también se pueden almacenar sin problemas durante largos periodos de tiempo. Como ventaja, el molde de fundición muestra una estabilidad muy alta bajo carga mecánica, de modo que incluso las secciones de paredes delgadas del molde de fundición pueden ser implementadas sin ser deformadas por la presión metalostática en el proceso de fundición. Por lo tanto, un objeto adicional de la invención es un molde de fundición obtenido por el método descrito anteriormente según la invención.

A continuación, la invención se explicará con respecto a ejemplos, sin estar limitada a los mismos.

25 Ejemplos

1) *Influencia de diversos polvos que contienen óxido de aluminio en las resistencias a la flexión y en el tiempo de proceso*

30 Para probar una mezcla de material de moldeo, se produjeron las llamadas barras de prueba de Georg Fischer. Las barras de prueba de Georg Fischer son barras de prueba de sección transversal rectangular con dimensiones de 150 x 22,36 mm x 22,36. En la Tabla 1 se muestran las composiciones de las mezclas del material de moldeo. El siguiente procedimiento se utilizó para fabricar las barras de prueba de Georg Fischer:

- Los componentes enumerados en la Tabla 1 fueron mezclados en un mezclador de paleta de laboratorio (Vogel & AG Schemmann, Hagen, DE). Primero se colocó la arena de cuarzo en el mezclador y el vidrio soluble se agregó con agitación.
- El vidrio soluble utilizado fue un vidrio soluble que contenía fracciones de potasio. En las tablas que siguen, por lo tanto, la fracción molar se indica como $\text{SiO}_2 \cdot \text{M}_2\text{O}$, donde M es la suma de sodio y potasio. Después de que la mezcla se agitó durante un minuto, se agregó, dado el caso, SiO_2 amorfo y/o sulfato de bario con agitación continua. La mezcla se agitó a continuación durante un minuto adicional.
- Las mezclas del material de moldeo se transfirieron al bunker de almacenamiento de una disparadora de machos H 2,5 Hot-Box de la empresa Roperwerk Giessereimaschinen GmbH, Viersen, DE, cuya herramienta de moldeo se calentó a 180 °C.
- Las mezclas del material de moldeo se introdujeron en la herramienta de moldeo con aire comprimido (5 bar) y permanecieron en la herramienta de moldeo durante 35 segundos adicionales.
- Para acelerar el curado de las mezclas, durante los últimos 20 segundos se condujo aire caliente (2 bar, 100 °C a la entrada en la herramienta) a través de la herramienta de moldeo.
- La herramienta de moldeo se abrió y se retiraron las barras de prueba.

50 Para determinar la resistencia a la flexión, las barras de prueba se colocaron en un aparato de prueba de resistencia de Georg Fischer equipado con un dispositivo flexionador de 3 puntos (DISA Industrie AG, Schaffhausen, CH), y se midió la fuerza que provocó la ruptura de las barras de prueba. Se midieron las fuerzas de flexión después del siguiente plan:

- 10 segundos después de la retirada (resistencia térmica)
- 1 hora después de la retirada (resistencia al frío)
- 10 segundos después de la retirada (resistencia térmica) de la mezcla del material de moldeo almacenada durante 1 hora (sin cambio de aire) .
- 10 segundos después de la retirada (resistencia térmica) de la mezcla del material de moldeo almacenada durante 2 horas (sin cambio de aire).

60 *Resultado*

65 La comparación de la resistencia a la flexión de las mezclas 1,01 y 1,02 demuestra que tanto la resistencia térmica como la resistencia al frío aumentan con la adición de un polvo de SiO_2 amorfo. Esto es de conformidad con el estado de la técnica como se describe en el documento DE 102004042535 A1,

La comparación de la mezcla 1,02 con las mezclas 1,03 a 1,09 indica claramente que el polvo que contiene óxido de aluminio ajeno a la invención lleva resistencias más débiles o reduce el tiempo de procesamiento de la mezcla del material de moldeo (véase valores de resistencia de la mezcla 1,08). Por otra parte, las mezclas según la invención 1,10 y 1,11 muestran que hay muy poca o no hay influencia alguna en las resistencias. También es adecuado el tiempo de procesamiento (mayor de 2 h).

5

Tabla 1

Composiciones de las mezclas de material de moldeo

	Arena de Cuarzo H32	Silicato de Sodio Alcalino	SiO ₂ amorfo	Aditivo	
1,01	100 PPP	2,0 PPP ^{a)}	–	„	comparación
1,02	100 PPP	2,0 PPP ^{a)}	0,5 PPP ^{b>}	–	comparación
1,03	100 PPP	2,0 PPP ^{a)}	0,5 PPP ^{b)}	0,5 PPP ^{c)}	comparación
1,04	100 PPP	2,0 PPP ^{a)}	0,5 PPP ^{b)}	0,5 PPP ^{d)}	comparación
1,05	100 PPP	2,0 PPP ^{a)}	0,5 PPP ^{b)}	0,5 PPP ^{e)}	comparación
1,06	100 PPP	2,0 PPP ^{a)}	0,5 PPP ^{b)}	0,5 PPP ^{f)}	comparación
1,07	100 PPP	2,0 PPP ^{a)}	0,5 PPP ^{b)}	0,5 PPP ^{g)}	comparación
1,08	100 PPP	2,0 PPP ^{a)}	0,5 PPP ^{b)}	0,5 PPP ^{h)}	comparación
1,09	100 PPP	2,0 PPP ^{a)}	0,5 PPP ^{b)}	0,5 PPP ⁱ⁾	seg. la inv.
1,10	100 PPP	2,0 PPP ^{a)}	0,5 PPP ^{b)}	0,5 PPP ^{m)}	seg. la inv.

PPP = partes por peso; comparación = **ajeno a la invención**; **seg. la inv. = según la invención**

Los superíndices en la Tabla 1 tienen los siguientes significados respectivos:

a) Silicato de sodio álcali con una fracción en peso de SiO₃:M₂O de aproximadamente 2,1, con respecto al vidrio soluble total. Contenido de sólidos de aproximadamente 35 %.

b) Microsilice blanca GHL DL971W (SiO₂ amorfo, empresa RW Silicium GmbH; Formación durante la fabricación metalúrgica de silicio en un horno de arco eléctrico).

c) AEROXIDE Alu 130 (óxido de aluminio pirogénico con un área de superficie BET de 130 m²/g; empresa Evonik Industries AG)

d) AEROXIDE Alu 65 (óxido de aluminio pirogénico con un área de superficie BET de 65 m²/g; empresa Evonik Industries AG)

e) ARGICAL-M 1000 (metacaolín, caolín calcinado, material amorfo que consiste de partículas laminares, área de superficie BET de 17 m²/g; empresa AGS Mineraux (IMERYS)).

f) ARGICAL-M 1200S (metacaolín, caolín calcinado, material amorfo que consiste de partículas laminares, área de superficie BET de 19 m²/g; empresa AGS Mineraux (IMERYS)).

g) Caolín FP 80 molido (área de superficie BET de 19 m²/g; empresa Dorfner).

h) ARGICAL C88 R (caolinita, área de superficie BET de 13 m²/g; empresa AGS Mineraux (IMERYS)).

i) ALODUR FZM S (mullita de circonia fusionada, empresa Treibacher Schleifmittel).

j) ALODUR ZKSF (subproducto tipo polvo de la fabricación de corindón de circonio, empresa Treibacher Schleifmittel).

Tabla 2

Resistencias a la flexión

	Resistencias térmicas [N/cm ²]	Resistencias después de 1 h [N/cm ²]	Resistencias Térmicas (TP 1 h) [N/cm ²]	Resistencias Térmicas (TP 2 h) [N/cm ²]	
1,01	90	410	–	–	comparación
1,02	150	470	145	150	comparación
1,03	55	200	.	<i>m</i>	comparación
1,04	75	210	–	–	comparación

10

(continuación)

Resistencias a la flexión					
	Resistencias térmicas [N/cm ²]	Resistencias después de 1 h [N/cm ²]	Resistencias Térmicas (TP 1 h) [N/cm ²]	Resistencias Térmicas (TP 2 h) [N/cm ²]	
1,05	115	310	–	–	comparación
1,06	75	270	–	–	comparación
1,07	105	250	–	–	comparación
1,08	130	340	110	100	comparación
1,09	145	465	150	140	Seg. la inv.
1,10	165	460	160	165	seg. la inv.
TP = tiempo de procesamiento; comparación = ajeno a la invención; seg. la inv. = según la invención					

Mejora de la superficie de fundición

5 Se investigó la influencia de los óxidos metálicos mixtos particulados de acuerdo con la invención en la superficie de fundición. Se utilizó el siguiente procedimiento de prueba.

- 10 • Se produjeron los llamados machos escalonados. Sus formas y dimensiones se muestran en las Figs. 1 y 2. La Figura 1 muestra una vista lateral, especificando las alturas de escalón en mm dentro de la figura y el diámetro exterior de los escalones a la derecha de la misma (primer valor de diámetro del escalón abajo, segundo diámetro valor del escalón arriba).

15 En la Figura 2 se muestra el macho escalonado desde la parte superior. La fabricación fue realizada con ayuda de una disparadora de machos Hot-Box, cuya herramienta de moldeo se calentó a 180° C. La mezcla del material de moldeo se introdujo en la herramienta de moldeo bajo presión, y para acelerar el termocurado, se condujo aire caliente a través de la mezcla del material de moldeo. Las mezclas del material de moldeo 1,02 así como 1,09 y 1,10 en la Tabla 1 se incorporaron en un molde de fundición de arena de tal manera que solo la parte inferior del escalón más amplio (la superficie vertical del macho piramidal) no entre en contacto con el metal de fundición durante el proceso de fundición.

20 Los machos de paso cuelgan en el molde de fundición, que luego se llena con el metal líquido de tal manera que el escalón más pequeño (anchura mínima) es el primero en hacer contacto con el metal líquido.

- 25 • La fundición fue realizada con una fusión de hierro fundido gris GG20 (nuevo nombre: GJL20) a una temperatura de fundición de aproximadamente 1430 °C y una altura de fundición de 55 cm.
- 30 • Después del enfriamiento del molde de fundición, la pieza de fundición fue liberada de la arena golpeando con un martillo.
- 35 • Las piezas de fundición se evaluaron a continuación en términos de las adherencias de arena restantes, las posible sinterizaciones/penetraciones de metal y las rugosidades. Se otorgaron calificaciones de 1 (muy buena) a 6 (inadecuada); las mismas se muestran en la Tabla 3. Las piezas de fundición obtenidas no están libres de adherencias de arena; pueden observarse adherencias de arena especialmente en áreas con partes de macho delicadas (escalones con ancho reducido), y por lo tanto, se utilizó el siguiente procedimiento.
- 40 • A continuación se limpiaron las piezas de fundición con un dispositivo de chorro de arena con una presión de chorro de arena ligera de 1 bar. Como producto de chorro sirvieron perlas de cristal con diámetros de partículas de entre 100 y 200 µm. El tiempo con chorro de arena se limitó a un minuto. Las condiciones para la limpieza por chorro de arena se seleccionaron de tal modo que las diferencias entre las piezas de fundición producidas con diferentes mezclas de material de moldeo se pudieran visualizar sin afectar sustancialmente la calidad de la superficie.
- A continuación se evaluaron las piezas de fundición con respecto a las posibles sinterizaciones/penetraciones de metal y las rugosidades de la superficie. Para ello se otorgaron calificaciones de 1 (muy buena) a 6 (inadecuada); que se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Evaluación de la calidad de la superficie			
	Calidad de la superficie antes del chorro de arena	Calidad de la superficie después del chorro de arena	
1,02	5	4	comparación
1,09	3	2	seg. la inv.
1,10	2	1	seg. la inv.

5 La sección de fundición de la mezcla 1,02 muestra claramente más adherencias de arena/ penetraciones de metal o rugosidades que las secciones de fundición de las mezclas 1,09 y 1,10. El efecto positivo del polvo según la invención en las superficies de fundición es muy claro aquí. Se obtienen resultados especialmente ventajosos con el subproducto tipo polvo de la fabricación de corindón de circonio. Por lo tanto el uso de esta sustancia es particularmente preferido.

10 La calidad de la superficie se mejora claramente por el uso de chorros de arena, debido a que los residuos de arena adheridos se pueden retirar completamente - la superficie también se alisa un poco haciendo uso de éste. Sin embargo, se prestó gran atención a irradiar a todas las piezas de fundición bajo las mismas condiciones. Por lo tanto, las diferencias son únicamente atribuibles a las composiciones de las mezclas del material de moldeo.

15 También cabe señalar que las llamadas "venas" solo pueden observarse en muy poca medida, o no se observan en absoluto, aunque se utilizó arena de cuarzo como el material de partida de moldeo.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de material de moldeo para fabricar moldes y machos para el procesamiento de metales, que comprende por lo menos:
- 5
- a) un material de partida de moldeo refractario;
 - b) vidrio soluble como un aglutinante inorgánico; y
 - c) por lo menos un óxido metálico mixto particulado, en donde el óxido metálico mixto particulado
- 10
- es por lo menos un óxido metálico mixto particulado,
 - es una mezcla particulada de por lo menos dos óxidos, o
 - por lo menos se presenta un óxido mixto particulado además de por lo menos un óxido particulado adicional o además de por lo menos otro óxido mixto particulado adicional.
- 15
- y el óxido metálico mixto particulado comprende por lo menos un óxido de aluminio y por lo menos un óxido de circonio.
2. Mezcla del material de moldeo según la reivindicación 1, en donde el óxido metálico mixto particulado comprende, además, un óxido de silicio excluyendo un dióxido de silicio particulado amorfo.
- 20
3. Mezcla del material de moldeo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el óxido metálico mixto particulado, con relación a la fracción de los óxidos o de los óxidos mixtos que comprenden por lo menos un óxido de aluminio y por lo menos un óxido de circonio, está contenido en entre el 0,05 % en peso y el 2,0 % en peso, preferiblemente entre el 0,1 % en peso y el 1,5 % en peso, de manera particularmente preferible entre el 0,2 % en peso y el 0,8 % en peso en la mezcla del material de moldeo, en cada caso con respecto al material de partida de moldeo.
- 25
4. Mezcla del material de moldeo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde, independientemente entre sí:
- 30
- el óxido de silicio es un dióxido de silicio;
 - el óxido de aluminio es un óxido de aluminio en la forma de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;
 - el óxido de circonio es un dióxido de circonio;
 - el óxido de silicio y el óxido de aluminio es un silicato de aluminio, especialmente un silicato de aluminio amorfo.
- 35
5. Mezcla del material de moldeo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el óxido de silicio y el óxido de aluminio es un silicato de aluminio y, con respecto a la suma de átomos de aluminio y de silicio, presenta más del 50 al 99 % de átomos de aluminio, preferiblemente más del 60 al 85 % de átomos.
- 40
6. Mezcla del material de moldeo de conformidad con las reivindicaciones 4 o 5, en donde el silicato de aluminio es o contiene un nesosilicato, en particular una mullita sintética o natural o un miembro del grupo de silimanita, especialmente cianita, e independientemente de esto, el silicato de aluminio preferiblemente no es o no contiene un silicato en capas.
- 45
7. Mezcla del material de moldeo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el óxido metálico mixto particulado es o contiene un corindón de circonio y/o una mullita de circonio.
8. Mezcla del material de moldeo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde en el óxido metálico mixto particulado:
- 50
- a) la fracción de óxido de aluminio, calculada como Al_2O_3 :
 - es mayor del 25 % en peso,
 - es preferiblemente mayor del 25 % en peso y menor del 80 % en peso,
 - de manera particularmente preferible mayor del 30 % en peso y menor del 70 % en peso,
 - de manera particularmente preferible mayor del 40 % en peso y menor del 60 % en peso,
- 55
- b) la fracción de óxido de circonio, calculada como ZrO_2 :
 - es mayor del 2 % en peso,
 - es preferiblemente mayor del 2 % en peso y menor del 50 % en peso,
 - de manera particularmente preferible mayor del 4 % en peso y menor del 40 % en peso,
 - de manera particularmente preferible mayor del 8 % en peso y menor del 30 % en peso,
- 60
- c) la fracción de óxido de silicio, calculada como SiO_2 , si está presente:
- 65

- es mayor del 5 % en peso,
- es preferiblemente mayor del 5 % en peso y menor del 60 % en peso,
- de manera particularmente preferible mayor del 15 % en peso y menor del 50 % en peso,
- de manera particularmente preferible mayor del 20 % en peso y menor del 45 % en peso,

5

e independientemente,

d) preferiblemente la fracción de otros metales calculada como sus óxidos en el paso de oxidación principal, especialmente Fe_2O_3 , Na_2O , TiO_2 , MgO y CaO , es menor del 12 % en peso, preferiblemente menor del 8 % en peso, y de manera particularmente preferible menor del 4 % en peso.

10

9. Mezcla del material de moldeo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el óxido mixto es un polvo que contiene óxido de aluminio y que contiene óxido de circonio que se puede obtener como subproducto en la fabricación de corindón de circonio.

15

10. Mezcla del material de moldeo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la superficie específica del óxido mixto es menor de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente menor de $30 \text{ m}^2/\text{g}$, de manera particularmente preferible menor de $17 \text{ m}^2/\text{g}$, e independientemente de esto es mayor de $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente mayor de $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$, de manera particularmente preferible mayor de $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

20

11. Mezcla del material de moldeo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el tamaño medio de partícula primaria determinado como el diámetro de los óxidos metálicos mixtos particulados es de entre $0,01 \mu\text{m}$ y $50 \mu\text{m}$, particularmente entre $0,02 \mu\text{m}$ y $20 \mu\text{m}$, de manera particularmente preferible entre $0,02 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$.

25

12. Mezcla del material de moldeo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el residuo en un tamizado del óxido metálico mixto particulado a través de un tamiz con un tamaño de malla de $75 \mu\text{m}$ (malla 200) es de no más del 50 % en peso, preferiblemente no más del 30 % en peso, más preferiblemente no más del 20 % en peso, y de manera particularmente preferible no más del 15 % en peso.

30

13. Mezcla del material de moldeo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación media de la mayor extensión longitudinal a la menor extensión longitudinal para todas las direcciones espaciales de la partícula respectiva del óxido metálico mixto particulado es preferiblemente menor de 10:1, de manera particularmente preferible menor de 5:1 y de manera especialmente preferible menor de 3:1 y de manera especialmente preferible menor de 1,1:1,

35

14. Mezcla del material de moldeo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el óxido metálico mixto particulado se usa como un polvo apilable y vertible, en la mezcla del material de moldeo.

40

15. Mezcla del material de moldeo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla del material de moldeo contiene además una o varias de las siguientes características:

a) la mezcla del material de moldeo contiene un máximo del 1 % en peso, preferiblemente un máximo del 0.2 % en peso, de compuestos orgánicos.

45

b) la mezcla del material de moldeo comprende, además, sulfato de bario, preferiblemente en una cantidad del 0,02 al 5,0 % en peso, de manera particularmente preferible del 0,1 al 2,0 % en peso en cada caso con respecto a la mezcla del material de moldeo total.

c) el vidrio soluble tiene una fracción molar de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de 1,6 a 4,0, preferiblemente de 2,0 a menos de 3,5, con M siendo igual en la suma de litio, sodio y potasio.

50

d) la mezcla del material de moldeo contiene del 0,5 al 5 % en peso de vidrio soluble, preferiblemente del 1 al 3,5 % en peso de vidrio soluble, con respecto al material de partida de moldeo, en donde la fracción de sólidos del vidrio soluble asciende a del 25 al 65 % en peso, preferiblemente del 30 al 60 % en peso.

e) la mezcla del material de moldeo comprende, además, tensioactivos, preferiblemente seleccionados del grupo de tensioactivos aniónicos, particularmente aquellos con un grupo de ácido sulfónico o sulfonato, particularmente en cada caso en una fracción del 0,001 al 1 % en peso, de manera particularmente preferible del 0,01 al 0,2 % en peso, con respecto al peso del material de partida de moldeo refractario.

55

f) la mezcla del material de moldeo comprende, además, grafito, preferiblemente del 0,05 al 1 % en peso, particularmente del 0,05 al 0,5 % en peso con respecto al peso del material de partida de moldeo refractario;

g) la mezcla del material de moldeo comprende, además, al menos un compuesto que contiene fósforo, preferiblemente entre el 0,05 y el 1 % en peso, de manera particularmente preferible del 0,1 al 0,5 % en peso con respecto al peso del material de partida de moldeo refractario.

60

16. Procedimiento para fabricar moldes de fundición o machos que comprende:

- Proporcionar la mezcla del material de moldeo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15,
- Introducir la mezcla del material de moldeo en un molde, y
- Curar la mezcla del material de moldeo.

65

17. Procedimiento según la reivindicación 16, en donde la mezcla del material de moldeo se introduce en el molde con una disparadora de machos usando aire comprimido y el molde es una herramienta de moldeo y la herramienta de moldeo tiene uno o más gases que pasan a través de la misma, particularmente CO₂ o gases que contienen CO₂.
- 5 18. Procedimiento según las reivindicaciones 16 o 17, en donde para el curado, la mezcla del material de moldeo se expone a una temperatura de por lo menos 100 °C, preferiblemente durante menos de 5 minutos.
19. Molde o macho que se puede fabricar según al menos una de las reivindicaciones 16 a 18.
- 10 20. Uso de la mezcla del material de moldeo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15 para fundir metales ferrosos o aluminio, que además comprende preferiblemente microesferas huecas, particularmente microesferas huecas de silicato de aluminio y/o microesferas huecas de borosilicato.
- 15 21. Sistema multicomponente para fabricar moldes o machos que comprende al menos los siguientes componentes (A) y (B) que se presentan espacialmente separados los unos de los otros:
- (A) un componente aditivo en polvo que comprende por lo menos
- un óxido metálico mixto particulado, en donde el óxido metálico mixto particulado
- 20
- es por lo menos un óxido mixto particulado, o
 - es una mezcla particulada de por lo menos dos óxidos, o
 - presenta por lo menos un óxido mixto particulado junto con por lo menos otro óxido particulado o además de por lo menos otro óxido mixto particulado adicional,
- 25 y el óxido mixto particulado comprende por lo menos un óxido de aluminio y por lo menos un óxido de circonio, y
- sin vidrio soluble;
- (B) un componente aglutinante líquido (B) que comprende por lo menos:
- 30
- agua que contiene vidrio soluble.
22. Sistema multicomponente según la reivindicación 21, que además comprende:
- (F) un componente refractario vertible (F) que comprende:
- 35
- un material de partida de moldeo refractario y
 - sin vidrio soluble.
23. Sistema multicomponente según las reivindicaciones 21 o 22, para producir la mezcla del material de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 15.
- 40

Fig. 1

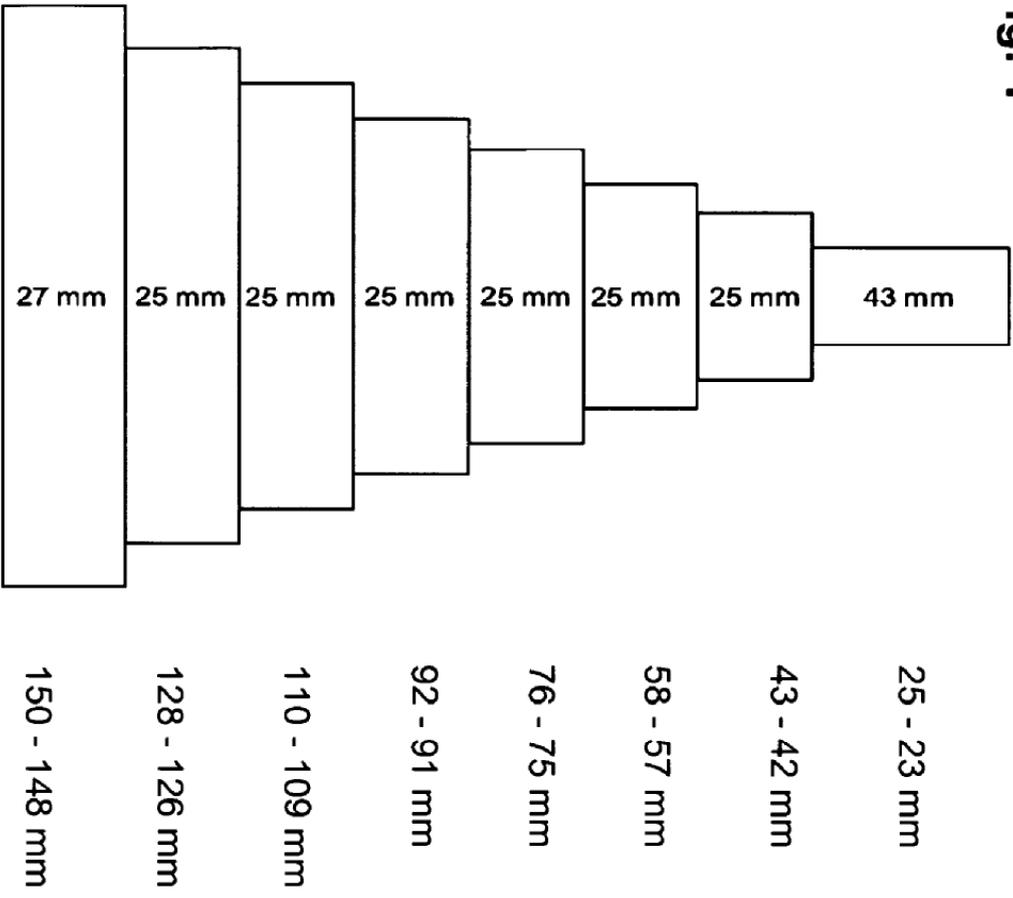


Fig. 2

