

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 508**

51 Int. Cl.:

B22C 1/22 (2006.01)

B28B 1/00 (2006.01)

B29C 67/00 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.04.2015 PCT/DE2015/000208**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2015 WO15165437**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2015 E 15724930 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019 EP 3137246**

54 Título: **Procedimiento para la construcción en capas de cuerpos que comprenden material base refractario a moldear y resoles**

30 Prioridad:

02.05.2014 DE 102014106178

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

11.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BARTELS, DENNIS y
GIENIEC, ANTONI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 741 508 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la construcción en capas de cuerpos que comprenden material base refractario a moldear y resoles

5 La invención se refiere a un procedimiento para la construcción en capas de cuerpos que comprenden material base refractario a moldear y resoles.

10 Bajo el término prototipado rápido se conocen varios procedimientos para la fabricación de cuerpos tridimensionales por construcción en capas. Una ventaja de este procedimiento es la posibilidad de producir también cuerpos complejos que consisten en una sola pieza, con rebajes y espacios huecos. Con los procedimientos convencionales, estos cuerpos deben montarse a partir de varias partes fabricadas individualmente. Una ventaja adicional es que el procedimiento es capaz de fabricar los cuerpos sin herramientas de moldeo directamente a partir de los datos CAD.

15 En el documento EP 0538244 B1 se describe el denominado procedimiento de sinterización por láser selectivo (procedimiento SLS). De acuerdo con esta patente, el polvo en forma de, por ejemplo, partículas de metal o plástico sueltas se aplica por medio de un tambor sobre un cuerpo en capas uniformes y parcialmente fundidas selectivamente por un rayo láser giratorio en los sitios predeterminados por el programa CAD, de manera que se adhieren allí dentro de la capa y también a la capa subyacente. Preferentemente, tiene lugar la sinterización.
20 Después de la terminación de la fabricación del cuerpo tridimensional, éste puede separarse de las partículas no unidas, someterse a un tratamiento adicional o dirigirse a su uso final.

25 El documento EP 0711213 B1 describe otro ejemplo de fabricación en capas de cuerpos moldeados. En este, los granos sueltos de un material base a moldear adecuado, por ejemplo, arena de cuarzo, que están recubiertos con un aglutinante reactivo, se unen selectivamente entre sí en capas, al curar el aglutinante mediante adición de energía por medio de una radiación electromagnética, por ejemplo, en la forma de un láser infrarrojo. Como materiales base a moldear adecuados, además de arena de cuarzo, se mencionan aún arena de circonio, arena de olivina, arena de cromita, arcilla de fuego, corindón o arena de carbono, así como mezclas de los mismos.

30 Los aglutinantes adecuados son resinas de calentamiento o de unión al calor del grupo de resinas de furano, urea o amino, resinas de urea-formaldehído, resinas de alcohol furfurílico-urea-formaldehído, resinas de furano modificadas con fenol, resinas de fenol-formaldehído, resinas de alcohol furfurílico-fenol-formaldehído, resinas de fenol modificadas con acrílico, resinas acrílicas o resinas poliacrílicas, cada una en forma líquida, sólida, granulada o pulverizada. Para conseguir su máxima resistencia, el cuerpo tridimensional producido por aplicación repetida y solidificación de una capa puede curarse posteriormente dado el caso, por ejemplo, por calentamiento en un horno o con microondas, después de la eliminación del material a moldear no unido.
35

De acuerdo con el documento EP 0882568 B1, el material base a moldear suelto está recubierto con un aglutinante adecuado, por ejemplo, una resina de fenol-formaldehído tal como novolaca o un resol. Para la fabricación del cuerpo tridimensional, primero, usando una técnica de impresión, un denominado agente de modificación, por ejemplo un alcohol o un ácido, se aplica selectivamente en capas. El propósito de esto es inhibir o acelerar el paso de solidificación, es decir, el curado térmico, que sigue en el segundo paso. Cuál de las dos variantes se lleva a cabo depende del modo de trabajo seleccionado. Si el agente de modificación representa un inhibidor de reacción, la mezcla de material base a moldear/aglutinante se cura mientras que la parte moldeada deseada se forma durante el calentamiento en los sitios que no se tratan con un agente de modificación. Por el contrario, en el caso de un acelerador de reacción, el aglutinante y el agente de curado latente reaccionan entre sí en los sitios proporcionados con el agente de modificación y unen allí las partículas que han estado sueltas hasta ahora para formar el componente acabado. Dicho componente acabado se puede liberar posteriormente, como se hace usualmente, de una mezcla de material a moldear/aglutinante no curado.
40
45
50

El documento EP 1324842 B1 describe un procedimiento, en el que el material base a moldear suelto, del cual el cuerpo tridimensional se construye, se dota selectivamente en capas de un aglutinante. La aplicación de aglutinante aquí se produce de una manera similar al modo de trabajo de una impresora de chorro de tinta por medio de un chorro fino o de un haz de chorros finos. El curado se produce sólo cuando todas las capas necesarias para la fabricación del cuerpo tridimensional se han acabado. La reacción de curado se activa, por ejemplo, al inundar el componente entero con un agente de curado, preferentemente un gas.
55

En el documento WO 01/68336 A2, el aglutinante, por ejemplo, una resina de furano, una resina de fenol o un éster de resol, se rocía a modo de capa no selectivamente, sino sobre toda la superficie de trabajo del material a moldear suelto, y posteriormente también se cura en capas por aplicación selectiva de un agente de curado tal como un ácido orgánico.
60

El documento EP 1268165 B1 varía este procedimiento, ya que un aglutinante líquido se rocía a modo de capa no sobre toda la superficie de trabajo del material a moldear suelto, sino selectivamente sólo sobre las áreas parciales del material a moldear a curarse posteriormente. El curado se produce por aplicación selectiva en capas de un agente de curado líquido.
65

Un desarrollo de este procedimiento se describe en el documento EP 1509382 B1, de acuerdo con la enseñanza de la cual el aglutinante no se imprime selectivamente en capas en el material a moldear, sino que se produce una mezcla de material a moldear/aglutinante, que se cura después mediante una aplicación a modo de capa selectiva del agente de curado en los sitios predeterminados por el programa de CAD.

En el documento EP 1638758 B1, la secuencia de la adición se invierte. En primer lugar, el material a moldear se premezcla con un activador (agente de curado) y después el aglutinante se aplica selectivamente en forma de capas. Como agentes de curado se mencionan entre otros ácidos, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico acuoso, y como aglutinantes se mencionan resinas de fenol, poliisocianatos, poliuretanos, resinas epoxi, resinas de furano, polímeros de poliuretano, fenol-poliuretanos, alcoholes fenol-formaldehído-furfurílicos, alcoholes urea-formaldehído-furfurílicos, alcoholes formaldehído-furfurílicos, peróxidos, resinas de polifenol, ésteres de resol, silicatos (por ejemplo, silicato de sodio), sal, yeso, bentonita, polímeros solubles en agua, ácido orgánico, hidratos de carbono, azúcar, alcoholes de azúcar o proteínas.

En particular, en la práctica, el sistema de resina de ácido/furano de acuerdo con el documento EP 1638758 B1 ha encontrado un uso generalizado y se utiliza en el desarrollo de nuevas piezas fundidas así como en la fabricación de partes individuales o series pequeñas, en las que la producción convencional con herramientas de moldeo serían demasiado complicadas o demasiado costosas.

A pesar de sus ventajas, tales como, por ejemplo, velocidad de fabricación, alta estabilidad dimensional del molde, y buena estabilidad de almacenamiento de los moldes de fundición, etc., todavía hay una necesidad de mejoras. Por ejemplo, durante la operación de fundición, al menos durante la fundición de hierro, una desventaja consiste en que los moldes de fundición unidos con una resina de furano curada con ácido pueden desprenderse prematuramente, lo que puede conducir a grandes errores de fundición.

Por lo tanto, el objetivo es proporcionar una combinación de material a moldear/aglutinante/agente de curado que permita la fabricación de moldes de fundición de acuerdo con el procedimiento de prototipado rápido, que tenga una mejor estabilidad térmica durante la fundición y que tenga una menor tendencia a la formación de gas.

El objetivo se consigue mediante un procedimiento para la fabricación de moldes de fundición con las características de la reivindicación 1. Los desarrollos ventajosos son objeto de las reivindicaciones dependientes o se describen a continuación.

El molde de fundición que puede obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención comprende al menos

- a) un material base refractario a moldear,
- b) una resina de resol alcalina (aglutinante) curada por medio de un éster (agente de curado) y
- c) opcionalmente un aditivo inorgánico;

y preferentemente

- a) un material base refractario a moldear,
- b) una resina de resol alcalina curada por medio de un éster y
- c) un aditivo inorgánico.

Descripción detallada de la invención

Como material base refractario a moldear (de aquí en adelante también de manera abreviada material base a moldear) pueden utilizarse materiales convencionales y conocidos para la fabricación de moldes de fundición. Son adecuados, por ejemplo, arena de cuarzo, zirconio o mena de cromo, olivina, vermiculita, bauxita, arcilla de fuego, así como materiales base a moldear sintéticos, en particular más del 50 % en peso de arena de cuarzo con respecto al material base refractario a moldear. Se entiende que el material base a moldear se refiere a sustancias que tienen un punto de fusión alto (temperatura de fusión). Preferentemente, el punto de fusión del material base refractario a moldear es superior a 600 °C, preferentemente superior a 900 °C, de manera especialmente preferente superior a 1200 °C, y en particular preferentemente superior a 1500 °C. El material base refractario a moldear está en un estado vertible.

El material base a moldear representa preferentemente más del 80 % en peso, en particular más del 90 % en peso, de manera especialmente preferente más del 95 % en peso de la mezcla de material a moldear.

El diámetro promedio de los materiales base refractario a moldears está, por regla general, entre 100 µm y 600 µm, preferentemente entre 120 µm y 550 µm, y de manera especialmente preferente entre 150 µm y 500 µm. El tamaño de partícula se puede determinar, por ejemplo, mediante tamizado de acuerdo con la norma DIN ISO 3310. Se prefieren especialmente formas de partículas que tienen una extensión longitudinal mayor en relación con la

extensión longitudinal más pequeña (en ángulos rectos entre sí y en cada caso para todas las direcciones espaciales) de 1:1 a 1:5 o de 1:1 a 1:3, es decir, formas de partículas que son, por ejemplo, no en forma de fibras.

Aquí, es particularmente adecuado utilizar una arena de cromita especial comercializada bajo el nombre de Spherichrome® por Oregon Resources Corporation (ORC). En Europa, Spherichrome® es comercializado por Possehl Erzkontor GmbH, Lübeck. Spherichrome® difiere en forma de grano de la previamente conocida arena de mineral de cromo de Sudáfrica. En contraste con esta última, Spherichrome® tiene granos predominantemente redondeados. De acuerdo con la forma de realización preferente, Spherichrome® no tiene necesariamente que representar el 100 % en peso del material base a moldear, las mezclas con otros materiales de base a moldear también son posibles, sobre todo arena de cuarzo. La relación de mezcla aquí se ajusta de acuerdo con el requerimiento respectivo del molde de fundición. Sin embargo, más generalmente, si se utiliza arena de cuarzo, esta relación de mezcla debe contener al menos el 20 % en peso de Spherichrome®, preferentemente al menos el 40 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 60 % en peso. Independientemente de ello, el material base a moldear comprende al menos el 20 % en peso, preferentemente al menos el 40 % en peso, y de manera especialmente preferente al menos el 60 % en peso, de formas de partícula que tienen una relación (media) de extensión longitudinal más grande con respecto a la extensión longitudinal más pequeña (en ángulo recto con respecto a cada uno y en cada caso para todas las direcciones espaciales) de, en particular, 1:1 a 1:3, de manera especialmente preferente de 1:1 a 1:3.

Los aglutinantes son resinas de resol alcalinas. Los resoles se producen por condensación de compuestos hidroxí-aromáticos y aldehídos en la presencia de un catalizador alcalino.

Usualmente, los resoles se utilizan en una concentración de aproximadamente el 0,8 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso, preferentemente de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 4 % en peso, y de manera especialmente preferente de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 3,5 % en peso, en cada caso con respecto al material base a moldear. Aquí, la concentración del aglutinante dentro del molde de fundición puede variar. En las áreas parciales más gruesas del molde, la proporción de aglutinante puede ciertamente ser inferior a la indicada anteriormente, mientras, que en las porciones delgadas y complejas, el contenido de aglutinante puede superar el valor límite anteriormente mencionado.

Los resoles en el sentido de la presente invención son compuestos aromáticos que están unidos entre sí a través de grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) y/o a través de puentes de éter (particularmente $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$), teniendo cada uno al menos un grupo $-\text{OH}$ (compuesto hidroxí-aromático).

Los compuestos hidroxí-aromáticos adecuados son fenoles, fenoles sustituidos tales como, por ejemplo, cresoles o nonilfenol, 1,2-dihidroxibenceno (pirocatecol), 1,2-dihidroxibenceno (resorcinol), aceite de cáscara de anacardo, es decir, una mezcla de cardanol y cardol, o 1,4- dihidroxibenceno (hidroquinona) o compuestos fenólicos tales como bisfenol A, por ejemplo. Los resoles se preparan, por ejemplo, por condensación de uno o más compuestos hidroxí-aromáticos con uno o más aldehídos, en particular en presencia de un catalizador alcalino tal como hidróxido de amonio o de un hidróxido de metal alcalino. Preferentemente se usan catalizadores de hidróxido de metal alcalino.

Los aldehídos adecuados son formaldehído, paraformaldehído, butiraldehído, glioxal y mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente formaldehído o mezclas que contienen formaldehído principalmente (con respecto a la cantidad molar de aldehídos).

La relación molar de fenol con respecto a aldehído puede variar en el intervalo de 1:1 a 1:3, sin embargo se encuentra preferentemente entre 1:1,2 a 1:2,6, de manera especialmente preferente entre 1:1,3 y 1:2,5.

Se prefieren aquellos resoles en los que los compuestos hidroxí-aromáticos adyacentes estén unidos en cada caso en la posición orto y/o para (con respecto al grupo hidroxí de compuestos fenoles/aromáticos incorporados) a través de los puentes de metileno y/o los puentes de éter, es decir, la mayoría de los enlaces son "para" y/u orto.

Como catalizadores alcalinos, es posible utilizar bases orgánicas tales como, por ejemplo, aminas o compuestos de amonio, o bases inorgánicas tales como, por ejemplo, hidróxidos de metales alcalinos. Preferentemente se usan hidróxidos de metales alcalinos, de manera especialmente preferente hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio, en la forma de soluciones acuosas. También se pueden usar mezclas de catalizadores alcalinos.

La relación molar de grupos hidroxí aromáticos (tales como fenol) con respecto a iones hidróxido en el sistema aglutinante es preferentemente de 1:0,4 a 1:1,2, y preferentemente de 1:0,5 a 1:1,0.

No es necesario añadir toda la cantidad de base ya al principio de la condensación; normalmente la adición ocurre en dos o más pasos parciales, en donde una porción también se puede añadir solamente al final del procedimiento de fabricación.

La fabricación de resoles se describe, por ejemplo, en los documentos EP 0323096 B2 y EP 1228128 B1. Los aglutinantes basados en resol adicionales se describen, por ejemplo, en los documentos US 4426467, US 4474904.

En tres patentes, los resoles se curan por medio de ésteres, en donde el curado ocurre mediante la adición de un agente de curado líquido, por ejemplo, una lactona (US 4426467) o triacetina (US 4474904).

Además de los componentes ya mencionados, el resol contiene agua, preferentemente en una cantidad del 25 % en peso al 50 % en peso con respecto al peso de la composición. Aquí, el agua puede originarse, por una parte, a partir de soluciones acuosas que se utilizan en la fabricación de aglutinante, por otra parte, también puede añadirse por separado al aglutinante. Además de su función como un disolvente, se utiliza también agua, por ejemplo, para dar al aglutinante una viscosidad apropiada para la aplicación de aproximadamente 15 mPa.s a aproximadamente 300 mPa.s, preferentemente de aproximadamente 15 mPa.s a aproximadamente 200 mPa.s, y de manera especialmente preferente desde aproximadamente 15 mPa.s a aproximadamente 100 mPa.s. La viscosidad se determina utilizando un viscosímetro rotacional de Brookfield, muestra pequeña, husillo n.º 21 a 100 rpm y a 25 °C.

Además, el aglutinante puede contener hasta aproximadamente el 50 % en peso de aditivos tales como alcoholes, glicoles, agentes tensoactivos y silanos, por ejemplo. Con ayuda de estos aditivos, es posible, por ejemplo, aumentar la humectabilidad del material a moldear mediante el aglutinante y su adhesión al material a moldear, lo que, a su vez, puede conducir a unas resistencias mejoradas y a una resistencia aumentada a la humedad.

A este respecto, se consigue un efecto particularmente positivo con una adición de silanos, por ejemplo, gamma-aminopropil-trietoxisilano o gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, a concentraciones de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 1,5 % en peso, preferentemente de aproximadamente el 0,2 % en peso a aproximadamente el 1,3 % en peso, y de manera especialmente preferente desde aproximadamente el 0,3 % en peso hasta aproximadamente el 1,0 % en peso, en cada caso con respecto al peso de la composición.

Los ésteres (agentes de curado) adecuados para el curado de los resoles son conocidos por la persona con experiencia en la técnica, por ejemplo, por los documentos US 4426467, US 4474904 y US 5405881. Estos comprenden lactonas, carbonatos orgánicos, y ésteres de ácidos mono- y policarboxílicos C1 a C10 con mono- y polialcoholes C1 a C10. Los ejemplos preferentes pero no limitativos de estos compuestos son gamma-butirolactona, carbonato de propileno, diacetato de etilenglicol, mono-, di- y triacetina así como los ésteres dimetilicos del ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico, incluyendo sus mezclas que conocidas bajo el nombre DBE. Debido a las diferentes velocidades de saponificación de los ésteres individuales, la velocidad de curado de los resoles procede rápidamente dependiendo del éster usado, que también puede influir en las resistencias. Mediante el mezclado de uno o más ésteres, es posible variar el tiempo de curado deseado dentro de amplios límites.

Una posibilidad para modificar el componente éster consiste en añadir resinas de éster bencílico de acuerdo con el documento US 4988745, de compuestos epoxi de acuerdo con el documento US 5405881, y/o de resinas de polifenol de acuerdo con el documento US 5424376, en cada caso en cantidades de hasta aproximadamente el 40 % en peso con respecto al componente éster. Además, el componente éster puede contener hasta el 50 % en peso de componentes adicionales tales como, por ejemplo, los alcoholes, glicoles, agentes tensoactivos y silanos ya mencionados en el caso de los aglutinantes.

Para la invención, la cantidad añadida de agente de curado es usualmente del 10 % en peso al 50 % en peso, preferentemente del 10 % en peso al 40 % en peso y de manera especialmente preferente del 10 % en peso al 30 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad de aglutinante.

Además, las mezclas de material a moldear de acuerdo con la invención pueden contener una proporción de un SiO₂ amorfo. En particular se trata de un SiO₂ amorfo en partículas. Se prefiere especialmente dióxido de silicio amorfo particulado producido sintéticamente.

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

- a) SiO₂ amorfo obtenido por precipitación de una solución de silicato alcalino,
- b) SiO₂ amorfo obtenido por hidrólisis en llama de SiCl₄,
- c) SiO₂ amorfo obtenido por la reducción de arena de cuarzo con coque o antracita para formar monóxido de silicio con posterior oxidación para dar SiO₂,
- d) SiO₂ amorfo obtenido del procedimiento de descomposición térmica de ZrSiO₄ para dar ZrO₂ y SiO₂,
- e) SiO₂ amorfo obtenido por oxidación de Si metálico por medio de un gas que contiene oxígeno, y/o
- f) SiO₂ amorfo obtenido por fusión de cuarzo cristalino con posterior enfriamiento rápido.
- c) incluye ambos procedimientos en los que SiO₂ amorfo se fabrica de forma específica como producto principal, así como procedimientos en los que se produce como subproducto, tal como, por ejemplo, en la producción de silicio o ferrosilicio.

Como SiO₂ amorfo, se pueden usar sílices producidos sintéticamente y de origen natural. Estos últimos son conocidos, por ejemplo, por el documento DE 102007045649, aunque no son preferentes, ya que, por regla general, tienen contenidos cristalinos considerables y por lo tanto se clasifican como cancerígenos. Por *sintético* se entiende SiO₂ amorfo que no es de origen natural, es decir, la fabricación del cual comprende, por ejemplo, una reacción

química intencionalmente llevada a cabo, por una persona, por ejemplo, por la preparación de soles de sílice mediante procedimientos de intercambio iónico de soluciones de silicato alcalino, la precipitación de soluciones de silicato alcalino, la hidrólisis de llama de tetracloruro de silicio, la reducción de arena de cuarzo con coque en hornos de arco eléctrico en la fabricación de ferrosilicio y silicio. El SiO_2 amorfo fabricado de acuerdo con los dos últimos procedimientos mencionados se denomina también SiO_2 pirogénico.

Ocasionalmente, el dióxido de silicio amorfo sintético se refiere solamente al ácido silícico de precipitación (n.º CAS 112926-00-8) y SiO_2 fabricado por hidrólisis de llama (sílice pirógena, sílice ahumado, n.º CAS 112945-52-5), mientras que el producto que se produce en la fabricación de ferrosilicio y silicio se refiere simplemente como dióxido de silicio amorfo (sílice ahumado, microsilíce, n.º CAS 69012-64-12). Para los propósitos de la presente invención, el producto que se produce en la fabricación de ferrosilicio o silicio también se entiende que se refiere a SiO_2 amorfo.

Preferentemente se usan ácidos silícicos de precipitación y dióxido de silicio pirogénico, es decir, dióxido de silicio fabricado por hidrólisis de llama o en el horno de arco eléctrico. Es particular preferentemente se usan dióxido de silicio amorfo producido por descomposición térmica de ZrSiO_4 (descrito en el documento DE 102012020509) así como SiO_2 producido por oxidación de Si metálico por medio de un gas que contiene oxígeno (descrito en el documento DE 102012020510).

Se prefiere también polvo de vidrio de cuarzo (principalmente dióxido de silicio amorfo) que se ha producido por fusión y re-enfriamiento rápido del cuarzo cristalino, de modo que las partículas son esféricas y no en forma de astillas (descritas en el documento DE 102012020511). El tamaño de partícula primaria promedio del dióxido de silicio amorfo en partículas puede estar entre 0,05 μm y 10 μm , en particular entre 0,1 μm y 5 μm , de manera especialmente preferente entre 0,1 μm y 2 μm . El tamaño de partícula primaria se puede determinar, por ejemplo, con ayuda de dispersión dinámica de luz (por ejemplo, Horiba LA 950) y puede verificarse mediante registros de microscopio electrónico de barrido (registros REM con, por ejemplo, Nova NanoSEM 230 de la compañía FEI). Además, por medio de los registros REM, los detalles de la forma de partícula primaria hasta un orden de magnitud de 0,01 μm pueden hacerse visibles. Las muestras de dióxido de silicio se dispersaron en agua destilada para las mediciones REM y posteriormente se aplicaron sobre un soporte de aluminio laminado con una tira de cobre, antes de evaporar el agua.

Además, la superficie específica del dióxido de silicio amorfo particulado se determinó mediante mediciones de adsorción de gas (procedimiento BET) de acuerdo con la norma DIN 66131. La superficie específica del SiO_2 amorfo particulado se encuentra entre 1 y 200 m^2/g , en particular entre 1 y 50 m^2/g , de manera especialmente preferente inferior a 17 m^2/g e incluso inferior a 15 m^2/g . Opcionalmente, los productos también se pueden mezclar, por ejemplo, para obtener mezclas que tienen ciertas distribuciones de tamaño de partícula, de una manera controlada.

El SiO_2 amorfo particulado puede contener diferentes cantidades de subproductos. A modo de ejemplo se menciona en este caso:

- carbono en el caso de reducción de arena de cuarzo con coque o antracita
- óxidos de hierro y/o Si en el caso de la fabricación de silicio o ferrosilicio
- ZrO_2 en el caso de la descomposición térmica de ZrSiO_4 para formar ZrO_2 y SiO_2 . Los subproductos adicionales pueden ser, por ejemplo, Al_2O_3 , P_2O_5 , HfO_2 , TiO_2 , CaO , Na_2O y K_2O .

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

La adición del SiO_2 amorfo al material base a moldear puede producirse en forma de una pasta acuosa, como una suspensión en agua, o como un polvo seco. Este último es preferente en este caso. El SiO_2 amorfo particulado se usa preferentemente como un polvo (incluyendo polvos). El dióxido de silicio amorfo particulado usado preferentemente de acuerdo con la presente invención tiene un contenido en agua de menos del 15 % en peso, en particular menos del 5 % en peso y de manera especialmente preferente de menos del 1 % en peso.

El SiO_2 amorfo se encuentra preferentemente en forma de partículas. El tamaño de partícula del dióxido de silicio amorfo en partículas es preferentemente inferior a 300 μm , preferentemente inferior a 200 μm , de manera especialmente preferente inferior a 100 μm , y tiene, por ejemplo, un tamaño de partícula primaria promedio entre 0,05 μm y 10 μm . El residuo de tamiz del SiO_2 amorfo particulado, en el paso a través de un tamiz con una anchura de malla de 125 μm (120 de malla) es preferentemente no más del 10 % en peso, de manera especialmente preferente no más del 5 % en peso, y de manera muy especialmente preferente no más del 2 % en peso. Independientemente de ello, el residuo de tamiz en el tamiz con una anchura de malla de 63 μm es inferior al 10 % en peso, preferentemente inferior al 8 % en peso. La determinación del residuo del tamiz se realiza a este respecto de acuerdo con el procedimiento de tamizado mecánico descrito en la norma DIN 66165 (Parte 2), en donde,

además, se utiliza un anillo de cadena como auxiliar de tamizado.

La secuencia de la adición del SiO₂ amorfo al aglutinante y/o al material base a moldear no es crucial. Puede ocurrir antes o después, o junto con el aglutinante. Sin embargo, preferentemente la adición del SiO₂ amorfo se produce primero y después la adición del aglutinante.

Además, opcionalmente otros aditivos que se usan convencionalmente en las industrias de fundición, tales como, por ejemplo, fibras de madera molidas o aditivos minerales tales como óxido de hierro, etc., se pueden mezclar en el material base a moldear, en donde su proporción es usualmente del 0 % en peso al 6 % en peso, preferentemente del 0 % en peso al 5 % en peso, y de manera especialmente preferente del 0 % en peso al 4 % en peso, con respecto al material base a moldear.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para fabricar un molde de fundición (o, en general, un cuerpo) que comprende los pasos de

- a) mezclar el material base refractario a moldear con el componente éster y opcionalmente con el aditivo inorgánico, así como opcionalmente con los aditivos adicionales, con el fin de obtener una mezcla de material a moldear,
- b) esparcir una capa delgada que tiene un grosor de capa de 1 a aproximadamente 6, preferentemente de 1 a aproximadamente 5, y de manera especialmente preferente de 1 a 3 granos de la mezcla de material a moldear fabricada en a) sobre una superficie de trabajo definida,
- c) imprimir de manera selectiva la capa delgada de la mezcla de material a moldear con el aglutinante en los sitios predeterminados por los datos CAD, en donde el aglutinante se cura al menos parcialmente como un resultado del contacto con el éster,
- d) repetir de manera múltiple los pasos b) y c) hasta completar la fabricación del molde de fundición,
- e1) curar de manera secundaria el molde de fundición al menos parcialmente curado en un horno o por microondas sin eliminación previa de la mezcla de material a moldear no unida o, como alternativa a e1)
- e2) separar la mezcla de material a moldear no unida del molde de fundición al menos parcialmente curado.

Tan pronto como las resistencias lo permitan, después del paso e1), la mezcla de material a moldear no unida se puede separar del molde de fundición, y dicho molde de fundición se puede conducir al tratamiento posterior, por ejemplo, a la preparación para la fundición de metal.

Después del paso e2), el molde de fundición, si es necesario, se puede curar de manera secundaria por medios convencionales tales como almacenamiento a temperaturas elevadas o por microondas. Tan pronto como las resistencias lo permitan, el molde de fundición puede ser conducido al tratamiento adicional, por ejemplo, a la preparación para la fundición de metal.

En las dos alternativas, después de que se haya separado del molde de fundición al menos parcialmente curado, la mezcla de material a moldear no unido puede llevarse a la producción de otro molde de fundición.

La impresión se produce, por ejemplo, por medio de un cabezal de impresión que tiene una pluralidad de boquillas, en donde las boquillas pueden accionarse de manera selectiva preferentemente de manera individual. De acuerdo con un diseño adicional, el cabezal de impresión se mueve de manera controlada en al menos un plano por una computadora, y las boquillas aplican el aglutinante líquido en capas. El cabezal de impresión puede ser, por ejemplo, una cabeza de impresión de gota a demanda con tecnología de chorro de burbujas o piezoeléctrica.

Por medio de los siguientes ejemplos, la invención se explicará con mayor detalle, sin estar limitada a dichos ejemplos.

Ejemplos

La influencia del material base a moldear y de las microsílices sobre las resistencias se probó primero usando muestras de prueba convencionales, las denominadas barras de prueba Georg-Fischer.

La fabricación de los moldes de fundición por la tecnología de impresión 3-D, que se llevó a cabo posteriormente, confirmó los hallazgos obtenidos en el procedimiento.

1. Fabricación de las muestras

1.1. Sin adición de SiO₂

El material a moldear se introdujo en el recipiente de un mezclador de la compañía Hobart (modelo HSM 10). Posteriormente, bajo agitación, se añadieron primero el agente de curado y luego el aglutinante y se mezcló en cada caso durante 1 minuto intensamente con el material base a moldear. El tipo del material base a moldear, del agente de curado y del aglutinante, así como las respectivas cantidades añadidas se enumeran en la tabla 1.

Tabla 1

Mezcla	Material a moldear [100 GT]	SiO ₂ ^(a) [GT]	Agente de curado ^(b) [GT]	Aglutinante ^(c) [GT]
1	H 32 ^(d)		0,3	1,5
2	H 32 ^(d)	0,3	0,3	1,5
3	Spherichrome ^(e)		0,3	1,5
4	Spherichrome ^(e)	0,3	0,3	1,5
5	Cromita ^(f)		0,3	1,5
6	Cromita ^(f)	0,3	0,3	1,5
7	Bauxita ^(g)		0,3	1,5
8	Bauxita ^(g)	0,3	0,3	1,5
9	Zirconio ^(h)		0,3	1,5
10	Zirconio ^(h)	0,3	0,3	1,5
11	Cerabeads ⁽ⁱ⁾		0,3	1,5
12	Cerabeads ⁽ⁱ⁾	0,3	0,3	1,5

(a) Possehl Mikrosilica POS B-W 90 LD (Possehl Erzkontor GmbH; procedimiento de fabricación: Producción de ZrO₂ y SiO₂ de ZrSiO₄)
(b) Catalizador 5090 (ASK Chemicals GmbH) Triacetina
(c) NOVASET 700 RPT
(d) Soportes de arena de cuarzo (MK 032) Quarzwerk
(e) Arena de cromita (Oregon Resources Corporation - en Europa – empresa Possehl Erzkontor GmbH)
(f) Arena de mena de cromo 0,1-0,4MM
(g) Arena de bauxita H 27
(h) Arena de zirconio (Este)
(i) Cerabeads 650

1.2. Con la adición de SiO₂

5 El procedimiento utilizado fue como en 1.1, excepto que, después de la adición del agente de curado, se añadió también el SiO₂ amorfo sintético y también se mezcló durante 1 minuto. El tipo de material base a moldear, del agente de curado y del aglutinante así como las respectivas cantidades añadidas, se enumeran en la tabla 1.

10 2. Fabricación de barras de prueba

Para la prueba de las muestras, se producen barras de prueba de bloques rectangulares con las dimensiones de 220 mm x 22,36 mm x 22,36 mm (denominadas barras Georg- Fischer).

15 Una porción de las mezclas preparadas de acuerdo con 1 se introdujo en una herramienta de moldeo con 8 grabados, se compactó por compresión con una placa de mano y, después de la expiración del tiempo de desprendimiento, se extrajo de la herramienta de moldeo.

20 El tiempo de procesamiento (VZ), es decir, el tiempo dentro del cual una mezcla se puede compactar sin problema, se determinó visualmente. Puede reconocerse que el tiempo de procesamiento se haya excedido en que una mezcla ya no fluye libremente, sino que se despliega en placas. Los tiempos de procesamiento de las mezclas individuales se indican en la tabla 2.

25 Para la determinación del tiempo de desprendimiento (AZ), es decir, el tiempo después del cual una mezcla se ha solidificado suficientemente para que pueda extraerse de la herramienta de moldeo, se introdujo una segunda porción de la mezcla respectiva a mano en un molde redondo que tiene una altura de 100 mm y un diámetro de 100 mm, e igualmente se compactó con una placa de mano. Posteriormente, la dureza superficial de la mezcla compactada se probó en determinados intervalos de tiempo usando el dispositivo de prueba de dureza superficial Georg-Fischer. Tan pronto como una mezcla sea suficientemente dura para que la bola de prueba ya no penetre en la superficie del núcleo, el tiempo de desprendimiento se ha alcanzado. Los tiempos de desprendimiento de las mezclas individuales se indican en la tabla 2.

3. Prueba de las resistencias a la flexión

35 Para la determinación de las resistencias a la flexión, las barras de prueba se insertaron en un aparato de prueba de resistencia Georg-Fischer equipado con un dispositivo de doblado de 3 puntos y se midió la fuerza que conduce a la ruptura de las barras de prueba. Las resistencias a la flexión se determinaron de acuerdo con el esquema siguiente:

- 40 - 4 horas después del moldeo
- 24 horas después del moldeo
- 24 horas después del moldeo más 30 minutos post templado a 120 °C

Los resultados se enumeran en la tabla 2

Tabla 2

Mezcla	VZ ^(a) / AZ ^(b) [min]		Resistencias a la flexión [N/cm ²]		
			4 horas	24 horas	24 horas ^(c) 120 °C/30 min/frío
1	5	22	155	210	250
2	5	25	160	220	310
3	4	35	190	295	435
4	4	30	310	420	895
5	2	13	195	200	140
6	2	12	240	230	145
7	1	16	205	285	300
8	1	17	245	310	360
9	2	15	210	275	320
10	2	15	255	300	360
11	1	20	165	270	320
12	1	18	240	265	410

(a) Tiempo de procesamiento
(b) Tiempo de desprendimiento
(c) núcleos viejos de 24 h/templados durante 30 minutos a 120 °C/resistencias - medidas después del enfriamiento

5 De la tabla 2 puede distinguirse que

- Spherichrome® es superior a la arena de mena de cromo de Sudáfrica utilizada hasta la fecha en las fundiciones para todas las resistencias.
- En el caso del templado secundario, Spherichrome® muestra un aumento de resistencia que excede en gran medida el de los otros materiales base a moldear probados.
- La adición de microsilíce mejora las resistencias para todos los materiales base a moldear.

4. Pruebas de fundición

- 15 En el caso de la fundición no recubierta con hierro a 1400 °C, los moldes de fundición que se fabricaron de acuerdo con la técnica de impresión 3-D utilizando un resol de fenol curado con éster exhibían una superficie de fundición más lisa y menos inclusiones de gas que los moldes de fundición fabricados por medios de la tecnología de impresión 3-D usando una resina de furano curada con ácido.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la construcción en capas de cuerpos, que comprende al menos los siguientes pasos:

- 5 a) combinar al menos un material base refractario a moldear y al menos un éster para obtener una mezcla de material a moldear impregnado con éster,
b) esparcir una capa delgada que tiene un grosor de capa de 1 a 6, preferentemente de 1 a 5, de manera especialmente preferente de 1 a 3, granos de la mezcla de material a moldear impregnado con éster,
10 c) imprimir áreas seleccionadas de la capa delgada con un aglutinante que comprende al menos resoles para curar las áreas,
d) repetir de manera múltiple los pasos b) y c) para la fabricación de un cuerpo tridimensional al menos parcialmente curado.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 que comprende adicionalmente los siguientes pasos:

- 15 e1) curado secundario del cuerpo tridimensional parcialmente curado en un horno o por microondas, y sólo después de ello, separación de la mezcla de material a moldear no unida o
e2) separación de la mezcla de material a moldear no unida del molde de fundición al menos parcialmente curado.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el material base refractario a moldear comprende arena de cuarzo, de zirconio o de mena de cromo, olivina, vermiculita, bauxita, arcilla de fuego, perlas de vidrio, granulado de vidrio, microesferas huecas de silicato de aluminio y mezclas de los mismos, que tiene, en particular, predominantemente una forma de partícula redonda, y preferentemente está constituido en más del 50 % en peso por arena de cuarzo, con respecto al material base refractario a moldear.

4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que más del 80 % en peso, preferentemente más del 90 % en peso, y de manera especialmente preferente más del 95 % en peso de la mezcla de material a moldear es material base refractario a moldear.

5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el material base refractario a moldear presenta diámetros de partícula promedio de 100 μm a 600 μm , preferentemente entre 120 μm y 550 μm , determinado mediante análisis de tamiz.

6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade adicionalmente dióxido de silicio amorfo, en particular a la mezcla de material a moldear, preferentemente con una superficie determinada según BET de entre 1 y 200 m^2/g , preferentemente mayor o igual a 1 m^2/g y menor o igual a 30 m^2/g , de manera especialmente preferente menor o igual a 15 m^2/g .

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el dióxido de silicio amorfo se selecciona del grupo que está constituido por: ácido silícico de precipitación, dióxido de silicio pirogénico producido por hidrólisis de llama o en el horno de arco eléctrico, dióxido de silicio amorfo producido por descomposición térmica de ZrSiO_4 , dióxido de silicio producido por oxidación de silicio metálico por medio de un gas que contiene oxígeno, polvo de vidrio de cuarzo con partículas esféricas, que se preparó por fusión y rápido re-enfriamiento a partir de cuarzo cristalino, y mezclas de los mismos, y que preferentemente contiene o está constituido por dióxido de silicio amorfo preparado por descomposición térmica de ZrSiO_4 .

8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 6 o 7, en el que el dióxido de silicio amorfo se usa en cantidades del 0,1 al 2 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1,5 % en peso, en cada caso con respecto al material base refractario a moldear.

9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el dióxido de silicio amorfo presenta un contenido de agua inferior al 5 % en peso y de manera especialmente preferente inferior al 1 % en peso.

10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 6 a 9, en el que el dióxido de silicio amorfo es dióxido de silicio amorfo en partículas, preferentemente con un diámetro de partícula primaria promedio, determinado por dispersión dinámica de luz, de entre 0,05 μm y 10 μm , en particular de entre 0,1 μm y 5 μm , y de manera especialmente preferente de entre 0,1 μm y 2 μm .

11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que los resoles se añaden en una cantidad del 0,8 al 5 % en peso, preferentemente del 1 al 4 % en peso, en cada caso con respecto al peso del material base refractario a moldear.

12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que los cuerpos se curan posteriormente con CO_2 .

13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de material a moldear contiene una o más bases, preferentemente hidróxidos alcalinos.
- 5 14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que los resoles se usan en forma de una solución acuosa alcalina, preferentemente con una proporción de sólidos del 30 al 75 % en peso y un valor de pH superior a 12.
- 10 15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el éster es un compuesto de éster o un compuesto de éster fosfato que puede hidrolizarse de manera alcalina.
16. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el cuerpo es un molde o un núcleo para la fundición de metales.
- 15 17. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que la impresión se produce con un cabezal de impresión que presenta una pluralidad de boquillas, en el que las boquillas pueden accionarse de manera selectiva preferentemente de manera individual.
- 20 18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que el cabezal de impresión puede moverse de manera controlada por una computadora al menos en un plano, y las boquillas aplican el aglutinante líquido en capas.
19. Procedimiento según las reivindicaciones 17 o 18, en el que el cabezal de impresión es un cabezal de impresión de gota a demanda con tecnología de chorro de burbuja o piezoeléctrica.