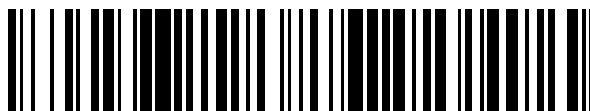


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 778 075**

51 Int. Cl.:

B22C 1/00 (2006.01)

B22C 1/02 (2006.01)

B22C 1/18 (2006.01)

B22C 9/02 (2006.01)

B22C 9/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.10.2014** **PCT/DE2014/000530**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2015** **WO15058737**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2014** **E 14796675 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020** **EP 3060362**

54 Título: **Sistema multicomponente para la producción de moldes y núcleos y procedimientos para la producción de moldes y núcleos**

30 Prioridad:

22.10.2013 DE 102013111626

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.08.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DETERS, HEINZ;
OBERLEITER, MARTIN y
ZUPAN, HENNING

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 778 075 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

Sistema multicomponente para la producción de moldes y núcleos y procedimientos para la producción de moldes y núcleos

5 La invención se relaciona con un sistema multicomponente para la obtención de mezclas de materiales para la industria de fundición, que contienen uno o varios compuestos de boro oxídicos en combinación con materiales básicos de moldeo refractarios, un sistema aglutinante a base de silicato de sodio y de dióxido de silicio amorfo particulado, especialmente para la producción de piezas fundidas de aluminio y un método para producir moldes de fundición y núcleos de mezclas de materiales de moldeo que descomponen rápidamente después de la fundición del metal.

Técnica anterior

15 Los moldes de fundición consisten esencialmente en conjuntos de moldes y núcleos, que representan las formas negativas de la fundición que va a producirse. Estos núcleos y moldes consisten en un material refractario, por ejemplo, arena de cuarzo y un aglutinante adecuado, que imparte una resistencia mecánica adecuada al molde de fundición después de removerse de la herramienta de moldeo. Así, para la producción de moldes de fundición se utiliza un material básico de moldeo refractario rodeado por un aglutinante adecuado. El material básico de moldeo refractario es utilizado preferiblemente en forma fluida por lo que puede ser vertido en un molde hueco adecuado y ahí ser compactado. El aglutinante produce cohesión firme entre las partículas del material de moldeo de base, 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 albergar el metal líquido en el molde hueco que consta de los uno o varios moldes (parciales) de fundición. Tras el inicio del proceso de solidificación, la estabilidad mecánica de la fundición está garantizada por una capa de metal solidificada que se forma a lo largo de las paredes del molde de fundición. 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. Idealmente, el molde de fundición se desintegra en una arena fina, que puede extraerse fácilmente de la pieza fundida.

Además, recientemente ha sido requerido con mayor frecuencia que en la medida posible no haya emisiones en forma de CO₂ o se deben producir hidrocarburos durante la producción y de enfriamiento de la fundición a fin de proteger el medio ambiente y limitar el molesto olor en los alrededores debido a hidrocarburos, principalmente de hidrocarburos aromáticos. Para cumplir estos requisitos, en el pasado se han desarrollado, o están desarrollándose, sistemas aglutinantes inorgánicos, el uso del cual significa que las emisiones de CO₂ e hidrocarburos durante la fabricación de moldes metálicos pueden evitarse o al menos reducirse claramente. Sin embargo, el uso de sistemas de aglutinantes inorgánicos a menudo conlleva otros inconvenientes, que serán descritos en detalle en las siguientes declaraciones.

En comparación con aglutinantes orgánicos, los aglutinantes inorgánicos tienen el inconveniente que los moldes de fundición preparados con ellos tienen relativamente poca resistencia. Esto es particularmente notorio inmediatamente después de retirar los moldes de fundición de la herramienta de fundición. Sin embargo, en este punto una buena resistencia es en particular importante para la producción de moldes complicados y/o moldes de paredes delgadas y para su manejo seguro. La resistencia a la humedad atmosférica es también claramente inferior comparada con los aglutinantes orgánicos.

El documento EP 1802409 B1 desvela que las fuerzas inmediatas superiores y mayor resistencia a la humedad atmosférica pueden realizarse mediante el uso de un material de moldeo refractario, un aglutinante a base de silicato de sodio y además dióxido de silicio amorfo particulado. A través de este uso está incluso garantizado el manejo seguro de los moldes de fundición complicada.

Los sistemas aglutinantes inorgánicos también tienen la desventaja en comparación con sistemas aglutinantes orgánico que el comportamiento del desmoldé, en ejemplo, la capacidad de los moldes de fundición para romperse rápidamente (estrés mecánico) después de fundir el metal en forma de flujo libre es con frecuencia inferior en el caso de moldes de fundición de material inorgánico puro (por ejemplo, aquellos con silicato de sodio como aglutinante) que en el caso de moldes de fundición producidos con un aglutinante orgánico.

Esta última característica, mal comportamiento del desmoldé, es especialmente desventajosa si se utilizan moldes de fundición de paredes delgadas, delicadas o complejas; teóricamente serían difíciles de retirar después del segundo vaciado de fundición. Un ejemplo que puede mencionarse es los núcleos llamados camisas de agua que son necesarios en la fabricación de ciertas áreas de un motor de combustión interna.

Ya se hicieron intentos para añadir componentes orgánicos a las mezclas de material de moldeo lo cuales pirolizan/reaccionan bajo la influencia del metal caliente y facilitan así la desintegración del molde de fundición

después del vaciado mediante la formación de poros. Un ejemplo de esto es el documento DE 2059538 (=GB 1299779 A). Sin embargo, aquí las cantidades de jarabe de glucosa agregado son muy grandes y, por lo tanto, se asocian a considerables emisiones de CO₂ y otros productos de la pirólisis.

5 Problemas de la técnica previa y declaración del objetivo

Los sistemas aglutinantes inorgánicos conocidos hasta ahora para el cálculo de costes todavía tienen margen de mejora. En particular, es conveniente desarrollar un sistema aglutinante inorgánico que:

- 10 (a) no permita nada o al menos una cantidad claramente reducida de emisiones de CO₂ y productos orgánicos de pirólisis (en forma de gases y/o en aerosol, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, vapores) durante el fundido del metal.
- (b) alcance un correspondiente nivel de resistencia que se necesita en el proceso de fabricación automatizada (especialmente resistencia caliente y resistencia después del almacenamiento),
- 15 (c) haga posible muy buena calidad superficial del molde en cuestión, por lo que se necesite en su mayoría un poco o incluso ningún procesamiento posterior y
- (d) conduzca a buenas características de desintegración del molde de fundido después del fundido del metal, para que el fundido en cuestión se pueda retirar del molde de fundición fácilmente y sin residuos.

- 20 Así la invención, por lo tanto, se basó en el objetivo de proporcionar un sistema multicomponente para la obtención de una mezcla de material de moldeo para la producción de moldes de fundición para el procesamiento de metales, que mejora las propiedades de la desintegración del molde de la fundición después de la fundición de metales en particular con eficacia y al mismo tiempo alcanza el nivel de resistencia que es necesario en el proceso de la fabricación automatizada.

- 25 Además debe habilitarse la producción de moldes de fundición de geometría compleja, que por ejemplo también puede contener secciones de pared delgada. El molde de fundición también debe exhibir alta estabilidad de almacenamiento y permanecer estable incluso a temperaturas y humedades más altas.

30 Breve descripción de la invención

Los objetivos anteriores se conseguirán mediante el sistema multicomponente y/o el método con las características de las reivindicaciones independientes. Otras formas de realización ventajosas del sistema multicomponente de conformidad con la invención forman la materia de las reivindicaciones dependientes o se describen en lo sucesivo.

- 35 Sorprendentemente, se encontró que mediante la adición de uno o varios compuestos de boro y oxígeno en polvo a la mezcla de material de moldeo, que se obtiene a partir del sistema multicomponente de acuerdo con la invención, la fundición de moldes basados en aglutinantes inorgánicos puede producirse con alta resistencia inmediatamente después de la producción y después de un almacenamiento prolongado.

- 40 Una ventaja decisiva consiste en que la adición de boratos en polvo conduce a propiedades claramente mejoradas de desintegración del molde de fundición después de la fundición de metales. Esta ventaja está asociada claramente los costos de fabricación de fundición, en particular en el caso de piezas con geometría compleja con cavidades muy pequeñas, que se debe retirar el molde de fundición.

- 45 Según una forma de realización de la invención, el sistema multicomponente contiene componentes orgánicos en una cantidad máxima de 0,49 % en peso, especialmente hasta un máximo de 0,19 % en peso, así que solo muy pequeñas cantidades de emisiones de CO₂ y otra forma de productos de pirólisis.

- 50 Por esta razón se puede reducir la exposición a las emisiones peligrosas para la salud en el lugar de trabajo para los trabajadores y para las personas que viven en el área. El uso de la mezcla del material de moldeo también contribuye en la reducción de emisiones de CO₂ y otros productos de la pirólisis orgánica que son dañinos para el clima.

- 55 La mezcla de material de moldeo para producir moldes de fundición para el procesamiento del metal que comprende por lo menos:

- un material básico de moldeo refractario; así como
- un aglutinante a base de silicato de sodio y
- 60 • dióxido de silicio amorfo particulado; y
- uno o varios compuestos de boro oxídicos pulverulentos.

Descripción detallada de la invención

- 65 Los materiales conocidos generalmente pueden utilizarse como material básico de moldeo refractario para producir moldes de fundición. Son adecuados, por ejemplo, arena de cuarzo, de circonio o de cromita, olivino, vermiculita,

bauxita, arcilla refractaria y materiales básicos de moldeo sintéticos, en particular más de 50 % en peso de arena de cuarzo basado en el material básico de moldeo refractario. No es necesario utilizar exclusivamente arena nueva. Para conservar los recursos y evitar los costos la eliminación es incluso ventajoso, utilizar la mayor fracción posible de arena vieja regenerada, de tal manera puede obtenerse reciclando moldes usados.

Por un material básico de moldeo refractario se entienden sustancias que tiene un alto punto de fusión (temperatura de fusión). El punto de fusión del material básico de moldeo refractario está ventajosamente por encima de 600 °C, preferiblemente por encima de 900 °C, en particular preferiblemente por encima de 1200 °C y sobre todo preferiblemente por encima de 1500 °C.

El material básico de moldeo refractario ventajosamente representa más de 80 % en peso, especialmente 90 % en peso, en particular preferiblemente mayor 95 % en peso de la mezcla del material de moldeo obtenida a partir del sistema multicomponente de acuerdo con la invención.

Una arena adecuada se describe, por ejemplo, en el documento WO 2008/101668 A1 (=US 2010/173767 A1). De manera igualmente adecuada pueden usarse regenerados, que pueden ser obtenidos por el lavado y secado de moldes usados troceados. Como regla general, los regenerados pueden reemplazar al menos aproximadamente 70 % en peso de la arena nueva en el material básico de moldeo refractario, preferiblemente al menos 80 % en peso y en particular preferiblemente al menos 90 % en peso.

El diámetro medio del material básico de moldeo refractario está generalmente entre 100 µm y 600 µm, preferiblemente entre 120 µm y 550 µm y en particular preferiblemente entre 150 µm y 500 µm. El tamaño de partícula puede determinarse, por ejemplo, pasado por una malla según DIN ISO 3310. En específico las formas de partículas con relaciones [proporción de] de la dimensión longitudinal mayor a la dimensión longitudinal menor perpendiculares entre sí y en cada caso para todas las direcciones espaciales) de 1:1 a 1:5 o 1:1 a 1:3, es decir, aquellas que no son, por ejemplo, fibrosas.

El material básico de moldeo refractario es preferiblemente en una condición de flujo libre, especialmente para poder procesar en máquinas sopladoras convencionales la mezcla de material de moldeo obtenida a partir del sistema multicomponente de acuerdo con la invención.

Los silicatos de sodio contienen silicatos alcalinos disueltos y pueden ser producidos por disolución de silicatos tipo cristal de litio, sodio y/o potasio en agua. El silicato de sodio preferiblemente tiene una fórmula molar $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ (acumulativo en el caso de diferentes M, es decir, en total) en el rango de 1.6 a 4.0, especialmente 2.0 a menos de 3.5, en donde M representa el litio, sodio y/o potasio. Los aglutinantes pueden tener como base silicatos de sodio que contienen más de uno de los iones alcalinos mencionados, tales como los silicatos de sodio modificados con litio conocidos por el documento DE 2652421 A1 (=GB1532847 A). Además, los silicatos de sodio también pueden contener iones multivalentes, por ejemplo, los silicatos de sodio modificados descritos en el documento EP 2305603 A1 (= WO 2011/042132 A1). Según una forma de realización particular, una proporción de los iones de litio, especialmente silicatos amorfos de litio, óxidos de litio e hidróxido de litio o un $[\text{Li}_2\text{O}] / [\text{M}_2\text{O}]$ o $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{activo}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ como se describe en DE 102013106276 A1 se usa.

Los silicatos de sodio tienen una fracción de sólidos en el rango de 25 a 65 % en peso, preferiblemente de 30 a 55 % en peso, especialmente de 30 a 50 % en peso y más en particular preferiblemente de 30 a 45 % en peso.

La fracción de sólidos se basa en la cantidad de SiO_2 y M_2O presente en el silicato de sodio. Dependiendo de la aplicación y el nivel de fluidez deseado, se usa entre el 0,5 % en peso y el 5 % en peso de los aglutinantes a base de silicato de sodio, ventajosamente entre el 0,75 % en peso y el 4 % en peso, en particular preferiblemente entre el 1 % en peso y el 3,5 % en peso, y en especial preferiblemente de 1 a 3 % en peso, basado en el material básico de moldeo. Estos valores en basan en la cantidad total del aglutinante de silicato de sodio, incluyendo el solvente (particularmente acuoso) o diluyente y la (posible) fracción sólida (=100 % en peso). Para los efectos de calcular la cantidad total preferible la cantidad de silicato de sodio, para los valores anteriores un contenido de sólidos de 35 % en peso (ver ejemplos) es de suponer, sin importar el contenido de sólidos utilizado realmente.

El polvo o partículas son los términos aplicados respectivamente a un sólido en polvo (incluyendo polvo) y material granular, que fluye libremente y así también puede ser evaluado o clasificado.

La mezcla de sólidos contiene uno o varios, compuestos de boro oxídicos pulverulentos. El tamaño medio de partícula de los compuestos de boro oxídicos ventajosamente es de menos de 1 mm, preferiblemente de menos de 0,5 mm y en particular preferiblemente de menos de 0,25 mm. El tamaño de las partículas de los compuestos de boro oxídicos es ventajosamente de más de mayor que 0,1 µm, preferiblemente de menos de 1 µm y en particular preferiblemente de menos de 5 µm.

El tamaño medio de partícula puede determinarse por análisis de tamiz. Preferiblemente, el residuo del filtro en un filtro con un tamaño de malla de 1,00 mm es menor a 5 % en peso, en particular preferiblemente menor a 2,0 % en peso, en especial preferiblemente menor a 1.0 % en peso. En particular preferiblemente el residuo de pantalla en un

- tamiz con un tamaño de malla de 0,5 mm, a pesar de las declaraciones anteriores, es ventajosamente inferior a 20 % en peso, preferiblemente menos de 15 % en peso, en particular preferiblemente menos de 10 % en peso y en especial preferiblemente de menos de 5 % en peso. En especial preferiblemente el residuo de la pantalla en un tamiz con una malla de 0,25 mm, a pesar de las afirmaciones anteriores, es menos de 50 % en peso, preferiblemente menos de 25 % y en especial preferiblemente menos de 15 % en peso. La determinación de los residuos de la pantalla se realiza utilizando la máquina de tamizado método descrito en la norma DIN 66165 (parte 2), en donde además se utiliza un anillo de la cadena como una ayuda de tamizado.
- Por compuestos de boro oxídicos se entienden compuestos en los que el boro está presente en la etapa de oxidación +3. Además, el boro se coordina con átomos de oxígeno (en la primera esfera de coordinación, es decir, como vecinos más cercanos), ya sea por 3 o 4 átomos de oxígeno.
- Con preferencia el compuesto de boro oxídico se selecciona del grupo de los boratos, ácidos bóricos, anhídridos de ácido bórico, borosilicatos, borofosfatos, borofosfosilicatos y mezclas de los mismos, en donde el compuesto de boro oxídico preferiblemente no contiene ningún grupo orgánico.
- Por ácidos bóricos se entienden ácido ortobórico (fórmula general H_3BO_3) y los ácidos meta - o polibóricos (fórmula general $(HBO_2)_n$). Ácido ortobórico ocurre, por ejemplo, en aguas termales y como el sassolini mineral. También puede ser producido de boratos (por ejemplo, bórax) por hidrólisis ácida. Ácidos meta - y polibóricos se pueden producir, por ejemplo, de ácido ortobórico por condensación intermolecular inducida por la calefacción.
- El anhídrido de ácido bórico (fórmula general B_2O_3) puede ser preparado por calcinación de ácidos bóricos. En este caso se obtiene anhídrido bórico como una masa generalmente vidriosa, higroscópica, que posteriormente puede ser tierra.
- Los boratos en teoría se derivan de los ácidos bóricos. Pueden ser de origen natural o sintético. Los boratos están formados por, entre otras cosas, de unidades estructurales de borato, en el que el átomo de boro está rodeado por 3 o 4 átomos de oxígeno como vecinos más cercanos. Las unidades estructurales individuales son generalmente aniónicas y pueden estar presentes con en una sustancia o aislada, por ejemplo, en la forma de ortoborato $[BO_3]^{3-}$, unidas entre sí, por ejemplo, metaboratos $[BO_2]^{n-}_n$, las unidades de las cuales se pueden unir para formar anillos o cadenas, si se considera una estructura vinculada con los correspondientes enlaces B-O-B, es aniónico en general.
- Preferiblemente se utilizan boratos que contienen unidades vinculadas de B-O-B. Los ortoboratos son adecuados, pero no preferibles. Los contraiones a las unidades de borato aniónicos pueden ser, por ejemplo, alcalinos o alcalinotérreos de cationes, pero también por ejemplo cationes de zinc.
- En el caso de cationes monovalentes o divalentes, la proporción molar del catión al boro puede ser descrita como sigue: en donde M representa el catión y x es 1 para los cationes divalentes y 2 para los cationes monovalentes. La proporción molar $M_xO : B_2O_3$ de ($x=2$ para M=metales alcalinos y $x=1$ para M=metales de tierra alcalina): B_2O_3 puede variar dentro de amplios límites, pero ventajosamente es menor que 10 : 1, preferiblemente menos de 2 : 1. El límite inferior es ventajosamente mayor que 1 : 20, preferiblemente mayor que 1 : 10 y en particular preferiblemente mayor de 1 : 5.
- Son adecuados también boratos en los que los cationes trivalentes sirven como contraiones para las unidades de boratos aniónicos, por ejemplo, cationes de aluminio en el caso de los boratos de aluminio.
- Los boratos naturales generalmente son hidratados, es decir, que contienen agua como agua estructural (como grupos del OH) y/o como agua de cristalización (moléculas de H_2O). Como un ejemplo, bórax o bórax decahidrato (disodio tetraborato decahidrato) puede mencionarse, la fórmula general del cual es divulgada en la literatura es $[Na(H_2O)_4]_2[B_4O_5(OH)_4]$ o para simplificar como $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Los boratos tanto hidratados como no hidratados pueden utilizarse, pero preferiblemente se utilizan boratos hidratados.
- Pueden usarse boratos amorfos y cristalinos. Los boratos amorfos se definen, por ejemplo, como boratos alcalinos o alcalinotérreos.
- Los perboratos no son preferibles debido a sus propiedades oxidativas. El uso de fluoroboratos es también teóricamente posible, pero no preferible debido a su contenido de flúor, especialmente en la fundición de aluminio. Ya que se liberan cantidades significativas de amoníaco cuando se utiliza borato de amonio con una solución alcalina silicato de sodio, creando una amenaza para la salud de los trabajadores de la fundición, dicha sustancia no es preferible.
- Por borosilicatos, borofosfatos y borofosfosilicatos se entienden compuestos que son en su mayoría con amorfos/vítreos.
- En la estructura de estos compuestos no solo incluyen iones coordinados de boro-oxígeno neutral y/o anicónico (por ejemplo, unidades de BO_3 neutros o unidades BO_4^- aniónicos), pero también silicio-oxígeno aniónico y/o neutro o

silicio-oxígeno aniónico y/o fósforo iones coordinado - el silicio se encuentra en estado de oxidación + 4 y el fósforo se encuentra en estado de oxidación + 5. Los iones coordinados pueden conectarse uno con el otro sobre puentes de átomos de oxígeno, por ejemplo, en Si-O-B o P-O-B. Óxidos metálicos, especialmente alcalinos y óxidos de metal de tierra alcalina, pueden ser incorporados en la estructura de los borosilicatos, que sirven como los llamados

5 modificadores de red. Preferiblemente la fracción de boro (calculado como B_2O_3) en borosilicatos, borofosfatos y borofosfsilicatos es mayor que 15 % en peso, preferiblemente mayor que 30 % en peso, en particular preferiblemente mayor que 40 % en peso, basado en la masa total del borosilicato, borofosfatos o borofosfsilicatos correspondiente.

10 Sin embargo, desde el grupo de los boratos, ácidos bóricos, anhídrido bórico, borosilicatos, borofosfatos o borofosfosilicatos, el álcali y boratos de tierra alcalina son claramente preferibles. Una de las razones para esta selección es la alta higroscopicidad del anhídrido bórico, que impide su posible uso como aditivos en polvo en el caso de almacenamiento prolongado. Además, se encontró en experimentos decolado con una aleación de fusión de aluminio que los boratos conducen a claramente mejores superficies de fundición que los ácidos bóricos, y, por lo

15 tanto, estos últimos son menos preferibles. Los boratos se utilizan en particular preferiblemente. En especial preferiblemente, se utilizan boratos alcalinos o alcalinotérreos, entre los que se prefieren los boratos de sodio o boratos de calcio.

Sorprendentemente se encontró que incluso muy pequeñas adiciones a la mezcla de material de moldeo mejoran de manera marcada la desintegración del molde de fundición después de estrés térmico, es decir, después de la fundición de metales, especialmente después de la fundición de aluminio. La fracción del compuesto de boro oxidado en relación con el material básico de moldeo refractario es ventajosamente es menos de 1,0 % en peso, preferiblemente es menos de 0,4 % en peso, en especial preferiblemente es menos de 0,2 % en peso y en particular preferiblemente es menos de 0,1 % y sobre todo en particular preferiblemente menos de 0,075 % en peso. El límite inferior de cada uno es ventajosamente mayor que 0,002 % en peso, preferiblemente mayor que 0,005 % en peso,

20 en particular preferiblemente mayor que 0,01 % en peso y sobre todo en particular preferiblemente mayor que 0,02 % en peso.

También sorprendentemente se encontró que los boratos de tierra alcalina, especialmente metaborato de calcio, aumentan la fuerza de moldes y/o núcleos curados con gases ácidos tales como el CO_2 . También inesperadamente, se observó que la resistencia a la humedad de los moldes y/o núcleos es mejorada por la adición de compuestos de boro oxidados según la invención.

30

La mezcla de material de moldeo contiene una fracción de dióxido de silicio amorfo particulado para aumentar el nivel de resistencia de los moldes de fundición con mezclas de materiales de este tipo de moldeo. Un aumento en la resistencia de los moldes de fundición, en particular un aumento en la resistencia térmica, puede ser ventajoso en el proceso de fabricación automatizado. Dióxido de silicio amorfo producido sintéticamente es particularmente preferible.

35

El tamaño de partícula del dióxido de silicio amorfo es ventajosamente menor a 300 μm , preferiblemente menor a 200 μm , en particular preferiblemente menor a 100 μm y tiene, por ejemplo, un tamaño medio de partícula primaria de entre 0,05 μm y 10 μm . El residuo de la pantalla de SiO_2 amorfo particulado en el caso de paso a través de un tamiz con una malla de 125 μm (120 malla) es ventajosamente de no más de 10 % en peso, en particular preferiblemente no más de 5 % en peso y muy particular preferiblemente no más de 2 % en peso.

40 Independientemente a esto, el residuo del filtro en un tamiz con un tamaño de malla de 63 μm es menor a 10 % en peso, ventajosamente menor a 8 % en peso. La determinación de los residuos de la pantalla se realiza utilizando la máquina de tamizado método descrito en la norma DIN 66165 (parte 2), en donde además se utiliza una sucesión de anillo como una ayuda de tamizado.

45

El dióxido de silicio amorfo particulado usado ventajosamente según la presente invención tiene un contenido de agua menor a 15 % en peso, especialmente menor a 5 % en peso y en particular preferiblemente menor a 1 % en peso.

50

El SiO_2 amorfo particulado se utilizan como un polvo (incluyendo polvo).

55

Ambos sílices, producidos sintéticamente y naturalmente pueden ser utilizados como SiO_2 amorfo. Sin embargo, este último, conocido, por ejemplo, por el documento DE 102007045649, no es preferible, ya que por regla general contienen considerables fracciones cristalinas y, por lo tanto, se clasifican como carcinógenas. Sintético es el término aplicado al SiO_2 amorfo que no se produce naturalmente, es decir, la producción de que se compone de una reacción química realizada deliberadamente, como la provocada por un ser humano, por ejemplo, la producción de soles de sílice por procesos de intercambio de iones de soluciones de silicato alcalino, precipitación a partir de soluciones de silicato alcalino, hidrólisis a la llama de tetracloruro de silicio, la reducción de la arena de cuarzo con choque en un horno de arco eléctrico en la fabricación de silicio ferro y silicio. El SiO_2 amorfo producido según los dos últimos métodos mencionados es también conocido como SiO_2 pirogénico.

60

En ocasiones, el término "dióxido de silicio amorfo sintético" es interpretado para incluir solo sílice precipitado (CAS

65

No. 112926-00-8) y el SiO_2 producido por la hidrólisis de flama (Sílice Pirogénico, Humo de Sílice, CAS N° 112945-52-5), mientras que el producto producido en el ferrosilicio y silicio solo se nombra dióxido de silicio amorfo (Humo de Sílice, Microsílice, CAS N° 69012-64-12). Para los fines de la presente invención, el producto obtenido durante la producción de ferrosilicio o silicio también se denominará SiO_2 amorfo.

Preferiblemente se usan sílices precipitados y sílice pirogénico, es decir, este último producido por hidrólisis de flama o en un arco eléctrico. Particularmente de preferencia, dióxido de silicio amorfo producido por descomposición térmica de ZrSiO_4 (descrito en el documento DE 102012020509) y SiO_2 producido por la oxidación de Si metálico con un gas que contiene oxígeno (descrito en el documento DE 102012020510) se usan. También se prefiere el polvo de vidrio de cuarzo (principalmente dióxido de silicio amorfo), que se produjo a partir de cuarzo cristalino por fusión y enfriamiento rápido, por lo que las partículas que están presentes tienen forma esférica y no astillada (descritas en el documento DE 102012020511). El tamaño medio de partícula primaria el dióxido de silicio amorfo particulado puede ser entre 0,05 μm y 10 μm , especialmente entre 0,1 μm y 2 μm . El tamaño de partícula primaria puede ser determinado, por ejemplo, usando la dispersión ligera dinámica (por ejemplo, Horiba LA 950) y comprobado por análisis de microfotografías de electrón (fotografías SEM utilizando, por ejemplo, Nova NanoSEM 230 de la empresa FEI). Además, usando las fotografías SEM, detalles del tamaño de partícula primaria hasta el orden de magnitud de 0,01 μm puede ser visibles. Para las mediciones de SEM, las muestras de sílice se dispersaron en agua destilada y luego se aplicaron a 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 sintético se determinó mediante mediciones de adsorción de gas (método de BET) según DIN 66131. La superficie específica del SiO_2 amorfo particulado es de entre 1 y 200 m^2/g , en especial entre 1 y 50 m^2/g , en particular preferiblemente entre 1 y 30 m^2/g . Si se desea, los productos también se pueden mezclar, por ejemplo, para obtener sistemáticamente mezclas con ciertas distribuciones de tamaño de partícula.

Dependiendo del método de fabricación y el productor, la pureza del SiO_2 amorfo puede variar mucho. Los tipos adecuados resultaron ser los que contenían por lo menos 85 % en peso de dióxido de silicio, preferiblemente al menos 90 % en peso y en particular preferiblemente al menos 95 % en peso. Dependiendo del uso y la fuerza deseada en el nivel de sólidos, se utiliza entre 0,1 % en peso y 2 % en peso de SiO_2 amorfo particulado, ventajosamente entre 0,1 % en peso y 1,8 % en peso, en particular preferiblemente entre 0,1 % en peso y 1,5 % en peso, en cada caso con base en el material básico de moldeo.

La relación de aglutinante de silicato de sodio a óxido metálico particulado y dióxido de silicio amorfo puede variar dentro de amplios límites. Esto ofrece la ventaja de mejorar considerablemente la resistencia inicial de los núcleos, es decir, la resistencia inmediatamente después del retiro de la herramienta, sin afectar sustancialmente la resistencia final. Esto es de gran interés especialmente en fundición de metales ligeros. Por un lado, se desea una alta resistencia inicial para el transporte de los núcleos sin dificultad después de que se producen o para combinarlos en paquetes de núcleo completo, mientras que, por otro lado, las resistencias finales no deberían ser demasiado altas para evitar problemas con el desglose del núcleo después del vaciado de la réplica, es decir, después debe ser posible retirar el material básico de moldeo sin problemas desde las cavidades de los moldes de fundición.

Basado en la cantidad total del aglutinante de silicato de sodio (incluyendo diluyente y solvente), el SiO_2 amorfo existe ventajosamente en una fracción de 1 a 80 % en peso, ventajosamente de 2 a 60 % en peso, en particular preferiblemente de 3 a 55 % en peso y especialmente preferiblemente entre 4 y 50 % en peso. O independientemente a esto, basado en la relación de la fracción sólida del silicato de sodio (basado en los óxidos, es decir, el peso total de óxido de metal alcalino y dióxido de silicio) SiO_2 amorfo de 10 : 1 a 1 : 1,2 (partes en peso).

Según el documento EP 1802409 B1, la adición del dióxido de silicio amorfo puede ocurrir directamente a los refractarios tanto antes y después de la adición de aglutinante, pero, además, como se describe en el documento EP 1884300 A1 (= US 2008/029240 A1), primero una premezcla de SiO_2 con al menos parte del aglutinante o el hidróxido de sodio se produce, y esto luego se agrega al material refractario. El aglutinante o fracción del aglutinante que todavía puede estar presente y no fue utilizado para la mezcla previa puede añadirse al material refractario antes o después de la adición de la mezcla previa o junto con la misma. El SiO_2 amorfo ventajosamente debe ser agregado al material sólido refractario antes de la adición del aglutinante.

En una forma de realización adicional, puede añadirse sulfato de bario a la mezcla del material de moldeo para mejorar aún más la superficie de fundición, en especial la hecha 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. Esta y otras características del sulfato de bario adecuado, así como la mezcla de material de moldeo con se describen en mayor detalle en el documento DE 102012104934, y su contenido divulgado, por tanto, también se incorporan por referencia en la divulgación de la presente solicitud de patente. El sulfato de bario se agrega preferiblemente en una cantidad de 0,02 a 5,0 % en peso, en particular preferiblemente de 0,05 a 3,0 % en peso, en particular preferiblemente de 0,1 a

2,0 % en peso o 0,3 a 0,99 % en peso, en cada caso con la mezcla de base del material de moldeo total.

En una forma de realización adicional, además, al menos óxidos de aluminio y/u óxidos mixtos de aluminio/silicio en forma de partículas u óxidos de metal de aluminio y circonio en forma de partículas se pueden agregar a la mezcla de material de moldeo en concentraciones entre 0,05 % en peso y 4,0 % en peso, ventajosamente entre 0,1 % en peso y 2,0 % en peso, en particular preferiblemente entre 0,1 % en peso y 1,5 % en peso y en especial preferiblemente entre 0,2 % en peso y 1,2 % en peso, en cada caso basado en el material básico de moldeo, especialmente mediante el componente aditivo (A), como se describe en más detalle en el documento DE 102012113073 o el documento DE 102012113074.

Por lo tanto, estos documentos también se incluyen por referencia como divulgaciones de la presente patente. Por medio de tales aditivos, siguiente fundición de metal, piezas de fundición, en especial de hierro o acero con muy alta calidad de la superficie se puede obtener, de manera que después de retirar el molde de colado, poco o ningún tratamiento posterior de la superficie de la pieza fundida es necesario.

En una forma de realización adicional, la mezcla del material de moldeo puede comprender un compuesto que contiene fósforo. Esta adición es preferible en el caso de secciones de paredes muy delgadas de un molde de fundición. Estos aditivos son compuestos de fósforo inorgánico, en los cuales el fósforo está presente preferiblemente en el paso de oxidación +5.

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

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, u opcionalmente también una base de metal alcalinotérreo, en donde no necesariamente todas las cargas negativas del fosfato necesitan estar saturadas. Tanto los fosfatos metálicos y los fosfatos de hidrógeno metálico, así como el fosfato de dihidrógeno de metal pueden utilizarse, 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 en forma cristalina o amorfa.

Por polifosfatos se entienden en particular fosfatos lineales con más de un átomo de fósforo, en donde los átomos de fósforo están conectados entre sí mediante 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, en particular preferiblemente 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.

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

Pueden utilizarse fosfatos individuales, así como mezclas de diferentes fosfatos y/o óxidos de fósforo.

La fracción preferible del compuesto que contiene fósforo, con base en el material básico de moldeo refractario, está entre 0,05 y 1,0 % en peso. Preferiblemente, la fracción del compuesto que contiene fósforo se selecciona de entre 0,1 y 0,5 % en peso. El compuesto orgánico que contiene fósforo contiene preferiblemente entre 40 y 90 % en peso, en particular preferiblemente 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 sólida o disuelta. Preferiblemente, el compuesto que contiene fósforo se agrega a la mezcla del material de moldeo como un sólido.

Según una forma de realización ventajosa, la mezcla del material de moldeo según la invención contiene una fracción de lubricantes en hojuela, especialmente grafito o MoS_2 . La cantidad de lubricante en hojuela añadido, en particular grafito, preferiblemente equivale a 0,05 a 1 % en peso, en particular preferiblemente 0,05 a 0,5 % en peso, con base en el material básico de moldeo.

Según una forma de realización ventajosa adicional, la sustancia de la superficie activa, especialmente tensioactivas, las cuales mejoran las propiedades del flujo de la mezcla de material de moldeo. Los representativos apropiados de estos compuestos se describen, por ejemplo, en el documento WO 2009/056320 (=US 2010/0326620 A1). Preferiblemente, los tensioactivos aniónicos se usan para la mezcla de material de moldeo. Aquí pueden mencionarse especialmente tensioactivos con grupos ácido sulfúrico o ácido sulfónico. En la mezcla de

material de moldeo, el material puro de aspecto activo, en especial el tensioactivo, con base en el peso del material básico de moldeo refractario, está preferiblemente presente en una fracción de 0,001 a 1 % en peso, en particular preferiblemente 0,01 a 0,2 % en peso.

5 La mezcla del material de moldeo representa una mezcla intensiva de por lo menos los componentes mencionados del sistema multicomponente. Las partículas del material básico de moldeo refractario están preferiblemente recubiertas con una capa del aglutinante. Por la evaporación del agua presente en el aglutinante (aprox. 40-70 % en peso), basado en el peso de la máquina), se logra la firme cohesión entre las partículas de la materia de base prima del molde refractario.

10 A pesar de la alta resistencia con el sistema del aglutinante, los moldes de fundición producidos con la mezcla de material de moldeo después de la fundición sorprendentemente tienen una muy buena desintegración, especialmente en la fundición del aluminio. Como ya se explicó, también fue encontrado que se pueden producir moldes de fundición con la mezcla de material de moldeo que exhiben muy buena desintegración incluso en fundición de hierro, para que la mezcla de material de moldeo después de la fundición se pueda inmediatamente verter hacia fuera otra vez incluso de porciones estrechas y angulosas de los moldes de fundición. Por lo tanto, el uso de los artículos de moldeados producidos a partir de la mezcla de material de moldeo no está meramente limitado a la fundición de metales o fundición de metales no ferrosos. Los moldes de fundición son generalmente convenientes para la fundición de metales, por ejemplo, de metales no ferrosos o férricos. Sin embargo, la mezcla de sólidos según la invención es en particular especialmente adecuada para la fundición de aluminio.

La invención se refiere además a un método para producir moldes de fundición para el procesamiento de metales mediante la mezcla del material de moldeo. El método según la invención comprende los pasos de:

- 25 - preparar la mezcla del material de moldeo descrita arriba mediante la combinación y mezcla de por lo menos los componentes obligatorios arriba mencionados;
- formar la mezcla del material de moldeo;
- curar la mezcla del material de moldeo, obteniéndose el molde de fundición curado.

30 En la producción de la mezcla del material de moldeo a partir del sistema multicomponente de acuerdo con la invención, en general se sigue el procedimiento que primero se suministra el material básico de moldeo refractario (componente (F)) y luego, bajo agitación, el aglutinante o componente (B) y el aditivo o componente (A) son agregados. Pueden ser introducidos de forma individual o como una mezcla. Según una forma de realización preferible, el aglutinante se prepara como un sistema de dos componentes, en donde un primer componente líquido contiene el silicato de sodio y opcionalmente, un agente tensioactivo (vea lo anterior) (componente (B)) y un segundo componente sólido contiene uno o varios compuestos de boro y oxígeno y el particular dióxido de silicio (componente (A)) y todos los otros aditivos sólidos antes mencionados además del material básico de moldeo, en particular el dióxido de silicio amorfo particulado y opcionalmente un fosfato y opcionalmente un lubricante preferiblemente en hojuelas y opcionalmente sulfato de bario u opcionalmente otros componentes como se describe.

40 En la producción de la mezcla del material de moldeo, el material básico de moldeo refractario se coloca en una mezcladora y luego preferiblemente el(los) componente(s) sólido(s) del aglutinante se agrega(n) y la mezcla(n) con el material básico de moldeo refractario. La duración del mezclado se selecciona tal como se realiza una mezcla sugerida del material básico de moldeo refractario y el aglutinante sólido se lleva a cabo. La duración del mezclado depende de la cantidad de la mezcla de material de moldeo a ser preparada y el aparato de mezclado utilizado. El tiempo de mezclado se selecciona preferiblemente entre 1 y 5 minutos.

Después, preferiblemente con agitación continua de la mezcla, se añade el componente aglutinante líquido y después se realiza el mezclado de la mezcla hasta formar una capa uniforme del aglutinante en los granulos del material básico de moldeo refractario.

Aquí también, la duración del mezclado depende de la cantidad de la mezcla de material de molde a ser producida y el 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. Además, un componente sólido se define como la mezcla de ambos componentes individuales o todos los anteriores componentes sólidos descritos y la totalidad de todos los componentes sólidos individuales, en donde estos últimos pueden añadirse a la mezcla de material de moldeo ya sea simultánea o secuencialmente. Según otra forma de realización, primero el componente líquido del aglutinante puede añadirse al material básico 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 % en peso de agua, con base en el peso del material básico de moldeo, se añade al material básico de moldeo refractario y solamente después de eso se agregan los componentes sólidos y líquidos del aglutinante.

65 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 todo el proceso de curado se atrasa correspondientemente. Después la mezcla del material de moldeo se coloca en el molde deseado. En este proceso, se utilizan los métodos de moldeo acostumbrados. Por ejemplo, la mezcla del material de moldeo puede ser cortada en la herramienta de moldeo con aire comprimido que utiliza una máquina de moldeo. La mezcla del material de moldeo es entonces curada en su totalidad, en donde pueden utilizarse todos los métodos conocidos para los aglutinantes a base de silicato de sodio, por ejemplo, termocurado, gasificación con CO₂ o aire o una combinación de ambos, así como curado con catalizadores líquidos o sólidos. Se prefiere el termocurado.

En el termocurado, el agua se extrae del agua de la mezcla del material de moldeo. De esta manera, se supone, también se inician las reacciones de condensación entre grupos silanol, para que la reticulación del silicato de sodio se lleve a cabo.

El calentamiento puede tomar lugar, por ejemplo, en una herramienta de moldeo que ventajosamente tiene una temperatura de 100 a 300 °C, en particular preferiblemente de 120 a 250 °C. Es posible ya curar totalmente el molde de fundición en la herramienta de moldeo. Sin embargo, también es posible enfriar 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 entonces completamente retirando el agua adicional. Esto puede hacerse, por ejemplo, en un horno. El retiro del agua puede también ocurrir, por ejemplo, por evaporación del agua bajo presión reducida.

El curado del molde de fundición se puede acelerar soplando aire caliente en la herramienta de moldeo. En esta forma de realización del método, se logra la eliminación del agua contenida en el aglutinante, para que el molde de fundición se solidifique dentro de los periodos de tiempo convenientes para uso industrial. La temperatura del aire soplado ventajosamente asciende de 100 °C a 180 °C, en particular preferiblemente de 120 °C a 150 °C. La velocidad del flujo del aire caliente se ajusta preferiblemente para que se logre el curado del molde de fundición dentro de los periodos de tiempo convenientes para el uso industrial. Los periodos de tiempo dependen del tamaño de los moldes de fundición producidos. El curado en un periodo de menos de 5 minutos, ventajosamente por lo menos 2 minutos, es preferible. Sin embargo, periodos más largos pueden ser necesarios para moldes de fundición muy grandes.

El retiro del agua de la mezcla del material de moldeo también puede lograrse por el calentamiento de la mezcla del material de moldeo mediante la irradiación de microondas. Por ejemplo, sería concebible mezclar el material básico de moldeo con el(los) componente(s) sólido(s) en polvo, aplicar esta mezcla sobre la superficie en capas e imprimir las capas individuales usando un componente aglutinante líquido, especialmente un silicato de sodio, en donde la aplicación por capas de la mezcla de sólidos es en cada caso seguido de un proceso de impresión usando el aglutinante líquido.

Al final de este proceso, es decir, después del final de la última operación de impresión, la mezcla total puede ser calentada en un horno de microondas.

Los métodos según la invención son intrínsecamente adecuados para la producción de todos los moldes de fundición habitualmente empleados para fundición de metales, tal como por ejemplo de núcleos y moldes. También es particularmente ventajoso usar este método para producir moldes de fundición que tienen secciones de paredes muy delgadas.

Los moldes de fundición producidos a partir de la mezcla del material de moldeo, o con el método según la invención, presentan alta resistencia inmediatamente después de su producción, sin que la resistencia de los moldes de fundición después de curados sea tan alta que se susciten dificultades durante el retiro del molde de fundición después de la producción del fundido. 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. 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. Un objetivo adicional de la invención es, por tanto, un molde de fundición obtenido por el método de la invención arriba descrito.

A continuación, la invención se explicará con base en ejemplos, sin estar limitada a los mismos. El hecho de que exclusivamente el termocurado se describa como el método de curado no representa una limitación.

Ejemplos

1) Efecto de varios compuestos de boro oxídico pulverulento en las resistencias a la flexión.

Las barras de prueba llamadas Georg Fischer fueron producidas para probar una mezcla de material de moldeo. Las barras de prueba Georg Fischer son de barras de prueba en forma paralelepípeda con dimensiones de 150 mm x 22,36 mm x 22,36 mm. En la Tabla 1 se muestran las composiciones de las mezclas del material de moldeo. El siguiente procedimiento se utilizó para producir las barras de prueba Georg Fischer:

- Los componentes enumerados en la Tabla 1 fueron mezclados en un mezclador de paleta de laboratorio (Vogel & Schemmann AG, Hagen, DE). Primero se colocó la arena de cuarzo en el mezclador y el silicato de sodio se agregó con agitación. El silicato de sodio utilizado fue un silicato de sodio que contenía fracciones de potasio. Por lo tanto, en las siguientes tablas se da la fórmula modular como $\text{SiO}_2: \text{M}_2\text{O}$, donde M da la suma de sodio y potasio. Después de que la mezcla se agitó durante un minuto, el SiO_2 amorfo y opcionalmente los compuestos de boro oxídicos pulverulentos fueron agregados con mayor agitación. La mezcla se agitó durante 30 horas;
- las mezclas del material de moldeo se transfirieron al búnker de almacenamiento de una máquina H 2,5 Hot Box disparadora de machos de Röperwerk - 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 (500000 pascales) y permanecieron en la herramienta de moldeo durante 35 segundos adicionales;
- para acelerar el curado de las mezclas, durante los últimos 20 segundos se pasó aire caliente (200000 pascales, 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.

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 determinó la fuerza que causa la rotura de la barra de prueba. Se midió la resistencia a la flexión de acuerdo con la siguiente lista:

- 10 segundos después de retirarlas (resistencia térmica).
- 1 hora después de retirarlas (resistencia al frío).
- Después de 24 horas almacenamiento de los núcleos de la cámara de clima a 30 °C y 60 % de humedad relativa, en donde los núcleos solo se colocaron en la cámara climática después de enfriarse (1 hora después del retiro).

Tabla 1

Composiciones de las mezclas del material de moldeo					
	Arena de Cuarzo H32	Silicato de sodio alcalino	SiO_2 amorfo	Ácido bórico en polvo o borato	
1.01	100 partes en peso	2,0 partes en peso ^{a)}			Comparación
1.02	100 partes en peso	2,0 partes en peso ^{a)}	0,5 partes en peso ^{b)}	--	Comparación
1.03	100 partes en peso	2,0 partes en peso ^{a)}	0,5 partes en peso ^{b)}	0,05 partes en peso ^{c)}	Según la invención
1.04	100 partes en peso	2,0 partes en peso ^{a)}	0,5 partes en peso ^{b)}	0,05 partes en peso ^{d)}	Según la invención
1.05	100 partes en peso	2,0 partes en peso ^{a)}	0,5 partes en peso ^{b)}	0,05 partes en peso ^{e)}	Según la invención
1.06	100 partes en peso	2,0 partes en peso ^{a)}	0,5 partes en peso ^{b)}	0,05 partes en peso ^{f)}	Según la invención
1.07	100 partes en peso	2,0 partes en peso ^{a)}	0,5 partes en peso ^{b)}	0,05 partes en peso ^{g)}	Según la invención
1.08	100 partes en peso	2,0 partes en peso ^{a)}	0,5 partes en peso ^{b)}	0,05 partes en peso ^{h)}	Según la invención
1.09	100 partes en peso	2,0 partes en peso ^{a)}	0,5 partes en peso ^{b)}	0,05 partes en peso ⁱ⁾	Según la invención
1.10	100 partes en peso	2,05 partes en peso ^{a)}	0,5 partes en peso ^{b)}	--	Comparación
1.11	100 partes en peso	2,0 partes en peso ^{a)}	0,5 partes en peso ^{b)}	0,01 partes en peso ^{f)}	Según la invención
1.12	100 partes en peso	2,0 partes en peso ^{a)}	0,5 partes en peso ^{b)}	0,02 partes en peso ^{f)}	Según la invención
1.13	100 partes en peso	2,0 partes en peso ^{a)}	0,5 partes en peso ^{b)}	0,1 partes en peso ^{f)}	Según la invención
1.14	100 partes en peso	2,0 partes en peso ^{a)}	0,5 partes en peso ^{b)}	0,2 partes en peso ^{f)}	Según la invención
1.15	100 partes en peso	2,0 partes en peso ^{a)}		0,05 partes en peso ^{f)}	Comparación

(continuación)

Composiciones de las mezclas del material de moldeo					
1.16	100 partes en peso	2,0 partes en peso ^{a)}		0,05 partes en peso ¹⁾	Comparación
	Arena de Cuarzo H32	Silicato de sodio alcalino	SiO ₂ amorfo	Ácido bórico en polvo o borato	

Comparación=no según la invención

Los significados de los superíndices en la Tabla 1 son los siguientes:

^{a)} Silicato de sodio alcalino con una fórmula modular molar SiO₂: M₂O de aproximadamente 2,2; basado en el total de silicato de sodio. Contenido de sólidos de alrededor de un 35 %.

^{b)} Microsílice POS B-90 W LD (SiO₂ amorfo, Possehl Erzkontor; formado durante la descomposición térmica de ZrSiO₄).

^{b)} Microsílice POS B-W 90 LD (SiO₂ amorfo, Possehl Erzkontor; formación durante la descomposición térmica de ZrSiO₄).

^{c)} Ácido bórico, grado técnico (99.9% H₃BO₃, Cofermin Chemicals GmbH & Co. KG).

^{d)} Etibor 48 (bórax pentahidratado, Na₂B₄O₇* 5 H₂O, Eti Maden Isletmeleri).

^{e)} 8 mol de metaborato de sodio (Na₂O·B₂O₃*8 H₂O, Borax Europe Limited).

^{f)} Bórax decahidratado SP (Na₂B₄O₇* 10 H₂O - polvo, Borax Europe Limited).

^{g)} Bórax decahidrato (Na₂B₄O₇* 10 H₂O - granulado, Borax Europe Limited, Eti Maden Isletmeleri).

^{h)} Borato de litio (99.998% Li₂B₄O₇, Alfa Aesar).

ⁱ⁾ Metaborato de calcio (Sigma Aldrich).

^{k)} Silicato de sodio alcalino con una fórmula modular molar SiO₂: M₂O de aproximadamente 2,2; basado en el total de silicato de sodio. Contenido de sólidos de alrededor de un 35 %. -0,05 partes en peso de bórax decahidratado ^{g)} disueltos en silicato de sodio antes de su uso así que se forma una solución clara.

Las resistencias a la flexión se miden y se resumen en la Tabla 2.

- 5 Los Ejemplos 1.01 y 1.02 ilustran el hecho de un nivel de resistencia claramente mejorado que se puede lograr mediante la adición de SiO₂ amorfo según el documento EP 1802409 B1 y el documento DE 10201202509 A1). La comparación de Ejemplos 1.02 a 1.14 muestra que el nivel de resistencia no es sensiblemente afectado por la adición de compuestos de boro oxídicos pulverulentos.
- 10 Los Ejemplos de 1.06 y 1.11 a 1.14 permiten demostrar un ligero empeoramiento del nivel de resistencia con el aumento de fracción de aditivo según la invención. Sin embargo, el efecto es muy leve.

La comparación de Ejemplos 1.01, 1.15 y 1.16 muestra que la adición de compuestos de boro según la invención solamente, es decir, sin la adición de dióxido de silicio amorfo, tiene un efecto negativo sobre las resistencias, especialmente resistencias térmicas y resistencias frías. Las resistencias térmicas son también demasiado bajas para la producción en masa automatizada.

- 15 La comparación de Ejemplos 1.02 y 1.06 1.09 demuestra que la adición de compuestos de boro según la invención tiene apenas ningún efecto sobre las resistencias frías y las resistencias térmicas si la mezcla de material de moldeo contiene dióxido de silicio amorfo como aditivo en polvo. Sorprendentemente, sin embargo, el compuesto de boro según la invención a la mezcla del material de moldeado mejora la estabilidad de los núcleos producidos con ella.
- 20

Tabla 2

Resistencias a la flexión				
	Resistencias térmicas [N/cm ²]	Resistencias después de 1 h [N/cm ²]	Resistencias después de 24 h de almacenamiento en cámara climática [N/cm ²]	
1.01	90	380	10	Comparación
1.02	265	530	170	Comparación
1.03	260	520	no determinado	Según la invención
1.04	170	540	no determinado	Según la invención
1.05	160	510	no determinado	Según la invención
1.06	160	520	290	Según la invención
1.07	170	545	no determinado	Según la invención
1.08	160	535	no determinado	Según la invención
1.09	165	520	400	Según la invención

(continuación)

<i>Resistencias a la flexión</i>				
	Resistencias térmicas [N/cm ²]	Resistencias después de 1 h [N/cm ²]	Resistencias después de 24 h de almacenamiento en cámara climática [N/cm ²]	
1.10	170	515	no determinado	Comparación
1.11	170	550	no determinado	Según la invención
1.12	160	530	no determinado	Según la invención
1.13	160	515	no determinado	Según la invención
1.14	155	510	no determinado	Según la invención
1.15	75	360	10	Comparación
1.16	85	350	no determinado	Comparación
Comparación=no según la invención				

2) Mejora del comportamiento de desintegración

5 Se investigaron los efectos de diferentes compuestos de boro y oxígeno en polvo en el comportamiento de extracción de núcleo. Se utilizó el siguiente procedimiento:

- Las barras de prueba Georg Fischer de la mezcla de moldeado 1.01 a la 1.14 en la Tabla 1 fueron examinadas en cuanto a su resistencia a la flexión (en analogía al Ejemplo 1, se encontraron diferencias de los valores resumidos en la Tabla 2).
- Luego las barras de prueba Georg Fischer, rotas en dos trozos de aproximadamente la mitad de cada perpendicular de su longitud se sometieron a estrés térmico en un horno de mufla (Naber Industrieofenbau) a una temperatura de 650 °C durante 45 minutos.
- Después de quitar las barras del horno de mufla y después de un procesar de enfriamiento posterior a temperatura ambiente, las barras se colocaron en una llamada tamizadora (tamiz colocado en el agitador de tamiz vibratorio AS 200 digit, Retsch GmbH) con un ancho de malla de 1,25 mm.
- Entonces se agitaron las barras con una amplitud fija (70 % del máximo ajuste posible (100 unidades)) durante 60 segundos.
- Tanto el residuo sobre la malla y la cantidad de material triturado en la bandeja que recolección (fracción sin núcleo) se determinó con una balanza. La fracción sin núcleo en porcentaje se proporciona en la Tabla 3.

Los valores respectivos, cada uno de los cuales representa un valor promedio de las determinaciones repetidas, se resumen en la Tabla 3.

- 25 La comparación de Ejemplos 1.01 y 1.02 muestra que el comportamiento de desintegración de los moldes producidos de esta manera se empeora claramente mediante la adición de dióxido de silicio amorfo particulado de la mezcla del material de moldeo. Por otro lado, la comparación de ejemplos 1.02 a 1.09 muestra claramente que el uso de compuestos de boro oxídicos pulverulentos conduce a propiedades claramente mayores de desintegración de los moldes unidos a silicato de sodio. La comparación de Ejemplos 1.07 y 1.10 muestra que hace la diferencia si el borato (en este caso) se disolvió en el aglutinante antes de ser utilizado en la mezcla del material de moldeo, o si el borato se añadió a la mezcla del material de moldeo como polvo sólido. Tal efecto es sorprendente.

- 35 Los Ejemplos de 1.06 y 1.11 a 1.14 muestran claramente que el comportamiento de desintegración puede ser mejorado con el aumento de la fracción de aditivo según la invención. También es evidente que incluso pequeñas cantidades de aditivo son suficientes para aumentar la capacidad de desintegración de la mezcla de material de moldeo curado después de la carga térmica.

Tabla 3

Comportamiento de extracción del núcleo		
	Fracción de núcleo extraído [%]	
1.01	58	Comparación
1.02	37	Comparación
1.03	57	Según la invención
1.04	63	Según la invención
1.05	56	Según la invención
1.06	70	Según la invención
1.07	60	Según la invención
1.08	55	Según la invención
1.09	59	Según la invención

(continuación)

Comportamiento de extracción del núcleo		
	Fracción de núcleo extraído [%]	
1.10	38	Comparación
1.11	52	Según la invención
1.12	57	Según la invención
1.13	79	Según la invención
1.14	89	Según la invención

Comparación=no según la invención

REIVINDICACIONES

1. Sistema multicomponente para producir moldes o núcleos, que comprende al menos los siguientes componentes (A), (B) y (F), separados espacialmente uno de otro:

(A) un componente aditivo en forma polvo que comprende al menos:

- uno o varios compuestos de boro oxídicos pulverulentos, y
- dióxido de silicio amorfo particulado, y
- ningún silicato de sodio que contenga silicatos alcalinos disueltos,

(B) un componente aglutinante líquido (B), que comprende al menos:

- silicato de sodio que contenga agua y silicatos alcalinos disueltos, y

(F) un componente refractario de flujo libre (F) que comprende:

- un material básico de moldeo refractario, y
- ningún silicato de sodio que contenga silicatos alcalinos disueltos,

para obtener una mezcla de material de moldeo después de reunirlos.

2. Sistema multicomponente según al menos una o varias de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de boro oxídico se selecciona del grupo que consta de boratos, borofosfatos, borofosfosilicatos y sus mezclas, y en particular es un borato, con preferencia un borato alcalino y/o alcalinotérreo tal como borato de sodio y/o borato de calcio, en donde el compuesto de boro oxídico preferentemente no contiene grupos orgánicos.

3. Sistema multicomponente según al menos una o varias de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de boro oxídico está estructurado a partir de elementos estructurales B-O-B.

4. Sistema multicomponente según al menos una o varias de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de boro oxídico presenta un tamaño de partícula medio superior a 0,1 μm e inferior a 1 mm, con preferencia superior a 1 μm e inferior a 0,5 mm, y en particular preferentemente superior a 5 μm e inferior a 0,25 mm.

5. Sistema multicomponente según al menos una o varias de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de boro oxídico, con respecto al material básico de moldeo refractario, está añadido o contenido en más del 0,002 % en peso y en menos del 1,0 % en peso, preferentemente en más del 0,005 % en peso y en menos del 0,4 % en peso, de manera especialmente preferente en más del 0,01 % en peso y menos del 0,1 % en peso y en particular preferentemente en más del 0,02% en peso y en menos del 0,075% en peso.

6. Sistema multicomponente según al menos una o varias de las reivindicaciones anteriores, en el que el material básico de moldeo refractario comprende arena de cuarzo, de circonio o de cromita; olivino, vermiculita, bauxita, arcilla refractaria, perlas de vidrio, vidrio granulado, microesferas huecas de silicato de aluminio y sus mezclas y con preferencia consiste en más del 50 % de arena de cuarzo con respecto al material básico de moldeo refractario.

7. Sistema multicomponente según al menos una o varias de las reivindicaciones anteriores, en el que más del 80 % en peso, con preferencia más del 90 % en peso y de manera especialmente preferente más del 95 % en peso del sistema multicomponente es material básico de moldeo refractario.

8. Sistema multicomponente según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el dióxido de silicio amorfo particulado es dióxido de silicio amorfo particulado producido de manera sintética.

9. Sistema multicomponente según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el sistema multicomponente está caracterizado adicionalmente por una o varias de las siguientes características:

- (a) en el silicato de sodio (incluido el agua) están contenidos en una cantidad del 0,75 % en peso al 4 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 1 % en peso y el 3,5 % en peso, silicatos alcalinos solubles, con respecto al material básico de moldeo en la mezcla de material de moldeo, y en donde, más preferentemente, de manera independiente, con preferencia no obstante en combinación con los valores anteriores, el contenido de material sólido de silicato de sodio asciende a del 0,2625 al 1,4 % en peso, con preferencia del 0,35 al 1,225 % en peso, con respecto al material básico de moldeo en la mezcla de material de moldeo;
- (b) el silicato de sodio presenta un módulo molar de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ en el intervalo de 1,6 a 4,0, en particular de 2,0 a menos de 3,5, con M = litio, sodio y potasio.

10. Sistema multicomponente según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el sistema multicomponente contiene, además de SiO_2 amorfo particulado, otros óxidos de metal particulados, con preferencia

óxido de aluminio, en particular seleccionados de uno o varios miembros de los grupos a) a d):

- a) corindón más dióxido de circonio,
- b) zirconia-mullita
- c) zirconia-corindón y
- d) silicatos de aluminio más dióxido de circonio, con preferencia como constituyente del componente (A).

11. Sistema multicomponente según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el sistema multicomponente contiene además al menos un compuesto que contiene fósforo, con preferencia del 0,05 al 1,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 0,5 % en peso, con respecto al peso del material básico de moldeo refractario, con preferencia como constituyente del componente (A) y también independientemente de ello el compuesto que contiene fósforo está añadido preferentemente como sólido y no en forma disuelta.

12. Sistema multicomponente según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que está añadido un endurecedor, en particular al menos un compuesto de éster o de fosfato, con preferencia como constituyente del componente (A) o como componente adicional.

13. Procedimiento para la producción de moldes o núcleos, que comprende:

facilitar una mezcla de material de moldeo reuniendo y mezclando al menos los componentes (A), (B) y (F) del sistema multicomponentes de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 12; introducir la mezcla de material de moldeo en un molde, y curar la mezcla de material de moldeo, mediante el curado en caliente calentando y extrayendo agua, en donde el compuesto de boro oxídico se añade a la mezcla de material de moldeo como polvo sólido.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, en donde la mezcla de material de moldeo se introduce por medio de una moldeadora neumática de machos con ayuda de aire comprimido en el molde y el molde es una herramienta de moldeo y la herramienta de moldeo se hacen circular uno o varios gases, en particular CO₂, o gases que contienen CO₂, con preferencia CO₂ calentado hasta por encima de 60 °C y/o aire calentado hasta por encima de 60 °C.

15. Procedimiento según las reivindicaciones 13 o 14, en el que la mezcla de material de moldeo se expone para el curado a una temperatura de 100 a 300 °C, con preferencia de 120 a 250 °C, con preferencia durante menos de 5 min, en donde se produce más preferentemente la temperatura, al menos parcialmente, mediante soplado de aire caliente en una herramienta de moldeo.

16. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 13 a 15, en el que el curado en caliente se efectúa mediante calentamiento y extracción de agua exponiendo la mezcla de material de moldeo a una temperatura de 100 a 300 °C.

17. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 13 a 16, en el que el compuesto de boro oxídico está estructurado a partir de elementos estructurales B-O-B y/o, en el que el dióxido de silicio amorfo particulado es dióxido de silicio amorfo particulado producido de manera sintética.

18. Procedimiento para la construcción por capas de cuerpos, que comprenden:

- mezcla de al menos el componente aditivo pulverulento (A) y del componente refractario vertible (F) de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, entre otros junto con otros posibles constituyentes opcionales de acuerdo con esta reivindicación hasta dar una mezcla,
- aplicación por capas de la mezcla sobre una superficie en forma de capas e
- impresión de las capas con ayuda del componente aglutinante líquido (B),

en donde a la aplicación por capas de la mezcla sigue en cada caso un proceso de impresión con ayuda del componente aglutinante líquido (B).

19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que se efectúa un curado mediante la acción de microondas.