



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112016025634-4 B1**



**(22) Data do Depósito: 30/04/2015**

**(45) Data de Concessão: 17/02/2021**

---

**(54) Título:** MÉTODO PARA A CONSTRUÇÃO EM CAMADAS DE CORPOS COMPREENDENDO MATERIAL DE BASE DE MOLDE REFRACTÁRIO E RESÓIS

**(51) Int.Cl.:** B22C 1/22; B28B 1/00; B29C 67/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 02/05/2014 DE 10 2014 106 1780.0.

**(73) Titular(es):** ASK CHEMICALS GMBH.

**(72) Inventor(es):** DENNIS BARTELS; ANTONI GIENIEC.

**(86) Pedido PCT:** PCT DE2015000208 de 30/04/2015

**(87) Publicação PCT:** WO 2015/165437 de 05/11/2015

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 01/11/2016

**(57) Resumo:** MÉTODO PARA A CONSTRUÇÃO EM CAMADAS DE CORPOS COMPREENDENDO MATERIAL DE BASE DE MOLDE REFRACTÁRIO E RESÓIS, E MOLDES OU NÚCLEOS FABRICADOS DE ACORDO COM O DITO MÉTODO. A invenção refere-se a um método para a construção em camadas de corpos compreendendo um material de base de molde refratário e resóis, a corpos tridimensionais fabricados de acordo com o dito método, e ao uso deste na fundição de metal. De acordo com o método, o material de base de molde refratário é contatado com pelo menos um éster para obter uma mistura de material de molde impregnada com éster.

“MÉTODO PARA A CONSTRUÇÃO EM CAMADAS DE CORPOS COMPREENDENDO MATERIAL DE BASE DE MOLDE REFRATÁRIO E RESÓIS”

[001]A invenção refere-se a um método para a construção em camadas de corpos compreendendo material de base de molde refratário e resóis, e a corpos tridimensionais na forma de moldes ou núcleos para fundição de metal produzidos de acordo com o dito método.

[002]Sob o termo prototipagem rápida, vários métodos para fabricar corpos tridimensionais por construção em camadas são conhecidos. Uma vantagem deste método é a possibilidade de também produzir corpos complexos consistindo em uma única peça, com camadas inferiores e espaços vazios. Usando métodos convencionais, estes corpos têm que ser montados de várias partes individualmente fabricadas. Uma vantagem adicional é que o método é capaz de fabricar os corpos sem ferramentas de moldagem diretamente dos dados de CAD.

[003]Em EP 0538244 B1, o assim chamado método de sinterização a laser seletivo (método SLS) é descrito. De acordo com esta patente, pó na forma de, por exemplo, partículas de metal ou plástico soltas é aplicado por meio de um tambor sobre um corpo em camadas uniformes e parcialmente fundido seletivamente por um feixe de laser girável nos sítios predeterminados pelo programa CAD, de modo que eles adiram nesse lugar tanto dentro da camada quanto também à camada subjacente. Preferivelmente, a sinterização ocorre. Depois da conclusão da fabricação do corpo tridimensional, este pode ser removido das partículas não ligadas, submetido a um tratamento adicional, ou direcionado para seu uso final.

[004]EP 0711213 B1 representa um exemplo adicional para a fabricação em camadas de corpos moldados. Neste, os grãos soltos de um material de base de molde adequado, por exemplo, areia de quartzo, que são revestidos com um aglutinante reativo, são seletivamente ligados um ao outro em camadas, curando-se o aglutinante por adição de energia por meio de uma radiação eletromagnética, por

exemplo, na forma de um laser infravermelho. Como materiais de base de molde adequados, além de areia de quartzo, areia de zircônio, areia de olivina, areia de cromita, argila refratária, areia de coríndon ou carbono assim como misturas destes também são mencionados.

[005]Aglutinantes adequados são resinas de ligação por calor ou aquecimento do grupo de resinas de furano, ureia ou amino, resinas de ureia formaldeído, resinas de furfúril álcool ureia formaldeído, resinas de furano modificadas por fenol, resinas de fenol formaldeído, resinas de furfúril álcool fenol formaldeído, resinas de fenol modificadas por acrílica, resinas acrílicas ou resinas poliacrílicas, todas na forma líquida, sólida, granulada ou em pó. Para obter sua resistência total, o corpo tridimensional produzido por aplicação e solidificação repetidas de uma camada pode ser opcionalmente curado secundariamente, por exemplo, por aquecimento em uma fornalha ou com micro-ondas, depois da remoção do material de molde não ligado.

[006]De acordo com EP 0882568 B1, o material de base de molde solto é revestido com um aglutinante adequado, por exemplo, uma resina de fenol formaldeído tal como novolak ou uma resina do tipo resol. Para a fabricação do corpo tridimensional, primeiro, usando uma técnica de impressão, um assim chamado agente de modificação, por exemplo, um álcool ou um ácido, é aplicado seletivamente em camadas. O propósito deste é inibir ou acelerar a etapa de solidificação, isto é, a cura térmica, que segue na segunda etapa. Qual das duas variantes é realizada depende do procedimento de operação selecionado. Se o agente de modificação representa um inibidor de reação, a mistura de material de base de molde/aglutinante cura enquanto a parte moldada desejada se forma durante o aquecimento nos sítios que não foram tratados com um agente de modificação. Por outro lado, no caso de um acelerador de reação, o aglutinante e o agente de cura latente reagem um com o outro nos sítios fornecidos com o agente de modificação e ligam as partículas que foram soltas até aqui de modo a formar o componente acabado neste local. O dito

componente acabado pode ser subsequentemente liberado, como é usualmente feito, de mistura de material de molde não curado, solto/aglutinante.

[007]EP 1324842 B1 divulga um método, em que o material de base de molde solto, a partir do qual o corpo tridimensional deve ser construído, é fornecido seletivamente em camadas com um aglutinante. A aplicação de aglutinante aqui ocorre em uma maneira similar ao procedimento de operação de uma impressora a jato de tinta por meio de um jato fino ou de um feixe de jatos finos. A cura ocorre apenas quando todas as camadas necessárias para a fabricação do corpo tridimensional foram acabadas. A reação de cura é desencadeada, por exemplo, inundando-se o componente inteiro com um agente de cura, preferivelmente um gás.

[008]Em WO 01/68336 A2, o aglutinante, por exemplo, uma resina de furano, uma resina de fenol ou um éster de resol, é pulverizado em camadas não seletivamente, mas sobre a superfície de trabalho inteira do material de molde solto, e é subsequentemente também curado em camadas por aplicação seletiva de um agente de cura tal como um ácido orgânico.

[009]EP 1268165 B1 varia este método, em que um aglutinante líquido é pulverizado em camadas não sobre a superfície de trabalho inteira do material de molde solto, mas seletivamente apenas sobre as áreas parciais do material de molde a ser curado subsequentemente. A cura ocorre por aplicação seletiva em camadas de um agente de cura líquido.

[010]Um desenvolvimento deste método é apresentado em EP 1509382 B1, de acordo com o ensinamento do qual o aglutinante não é impresso em camadas seletivamente sobre o material de molde, mas, ao invés, uma mistura de material de molde/aglutinante é produzida, que depois é curada por uma aplicação seletiva em camadas do agente de cura aos sítios predeterminados pelo programa CAD.

[011]Em EP 1638758 B1, a sequência da adição é invertida. Primeiro, o material de molde é pré-misturado com um ativador (agente de cura) e depois o agluti-

nante é aplicado seletivamente em camadas. Os agentes de cura mencionados compreendem ácidos, por exemplo, ácido p-toluenossulfônico aquoso, e mencionados como aglutinante são resinas de fenol, poliisocianatos, poliuretanos, resinas epóxi, resinas de furano, polímeros de poliuretano, poliuretanos de fenol, álcoois fenol formaldeído furfurílicos, álcoois ureia formaldeído furfurílicos, álcoois formaldeído furfurílicos, peróxidos, resinas de polifenóis, ésteres de resol, silicatos (por exemplo, silicato de sódio), sal, gipsita, bentonita, polímeros solúveis em água, ácido orgânico, carboidratos, açúcar, álcoois de açúcar ou proteínas.

[012]Em particular, na prática, o sistema de ácido/resina de furano de acordo com EP 1638758 B1 encontrou uso muito difundido e é usado no desenvolvimento de novas peças fundidas assim como na fabricação de peças individuais ou séries pequenas, em que a produção convencional com ferramentas de moldagem seria muito complicada ou muito cara.

[013]Apesar das vantagens disto, tais como, por exemplo, velocidade de fabricação, estabilidade dimensional de molde alta, e boa estabilidade em armazenamento dos moldes de fundição, etc., existe ainda uma necessidade de melhoras. Por exemplo, durante a operação de fundição, pelo menos durante a fundição de ferro, uma desvantagem consiste em que moldes de fundição ligados com uma resina de furano curada com ácido podem desintegrar prematuramente, o que pode levar a erros de fundição principais.

[014]Assim, o objetivo é fornecer uma combinação de material de molde/aglutinante/agente de cura que permite a fabricação de moldes de fundição de acordo com o método de prototipagem rápida, que tem melhor estabilidade térmica durante a fundição e que têm uma tendência mais baixa à formação de gás.

[015]O objetivo é obtido por moldes de fundição tendo as características da Reivindicação 1. Desenvolvimentos vantajosos são o assunto das reivindicações dependentes ou são descritos abaixo.

[016]O molde de fundição de acordo com a invenção compreende pelo menos

- a) um material de base de molde refratário,
  - b) uma resina do tipo resol alcalina (aglutinante) curada por meio de um éster (agente de cura) e
  - c) opcionalmente um aditivo inorgânico;
- e preferivelmente
- a) um material de base de molde refratário,
  - b) uma resina do tipo resol alcalina curada por meio de um éster e
  - c) um aditivo inorgânico.

*Descrição detalhada da invenção*

[017]Como material de base de molde refratário (daqui em diante também referido em resumo como material de base de molde) materiais convencionais e conhecidos podem ser usados para a fabricação de moldes de fundição. Adequados são, por exemplo, areia de quartzo, zircônio ou minério de cromo, olivina, vermiculita, bauxita, argila refratária assim como materiais de base de molde sintéticos, em particular mais do que 50 % em peso de areia de quartzo com respeito ao material de base de molde refratário. Material de base de molde é entendido como referindo-se a substâncias que têm um ponto de fusão alto (temperatura de fusão). Preferivelmente, o ponto de fusão do material de base de molde refratário é mais alto do que 600 °C, preferivelmente mais alto do que 900 °C, particularmente preferivelmente mais alto do que 1200 °C, e em particular preferivelmente mais alto do que 1500 °C. O material de base de molde refratário está em um estado vertível.

[018]O material de base de molde preferivelmente responde por mais do que 80 % em peso, em particular mais do que 90 % em peso, particularmente preferivelmente mais do que 95 % em peso da mistura de material de molde.

[019]O diâmetro médio dos materiais de base de molde refratário é, como

uma regra, entre 100 µm e 600 µm, preferivelmente entre 120 µm e 550 µm, e particular e preferivelmente entre 150 µm e 500 µm. O tamanho de partícula pode ser determinado, por exemplo, por peneiração de acordo com DIN ISO 3310. Particularmente preferíveis são formas de partícula tendo uma maior extensão longitudinal em relação à menor extensão longitudinal (em ângulos retos com respeito uma à outra e em cada caso para todas as direções espaciais) de 1:1 a 1:5 ou 1:1 a 1:3, isto é, formas de partícula que não estão, por exemplo, na forma de fibras.

[020]Aqui, é particularmente adequado usar uma areia de cromita especial comercializada sob o nome de Spherichrome® da Oregon Resources Corporation (ORC). Na Europa, Spherichrome® é comercializado por Possehl Erzkontor GmbH, Lübeck. Spherichrome® difere na forma de grão da areia de minério de cromo sul-africana previamente conhecida. Ao contrário disto, Spherichrome® tem grãos predominantemente arredondados. De acordo com a forma de realização preferida, Spherichrome® não necessariamente tem que representar 100 % em peso do material de base de molde; misturas com outros materiais de base de molde também são possíveis, acima de tudo areia de quartzo. A razão de mistura aqui é ajustada de acordo com a necessidade respectiva do molde de fundição. Entretanto, o mais geralmente, se areia de quartzo é usada, esta razão de mistura deveria conter pelo menos 20 % em peso de Spherichrome®, preferivelmente pelo menos 40 % em peso, particular e preferivelmente pelo menos 60 % em peso. Independentemente disto, o material de base de molde compreende pelo menos 20 % em peso, preferivelmente pelo menos 40 % em peso, e particular e preferivelmente pelo menos 60 % em peso, de formas de partícula tendo uma razão (média) da maior extensão longitudinal para a menor extensão longitudinal (em ângulo reto com respeito uma à outra e em cada caso para todas as direções espaciais), em particular, de 1:1 a 1:3, particular e preferivelmente, de 1:1 a 1:3.

[021]Os aglutinantes são resinas do tipo resol alcalinas. Os resóis são pro-

duzidos por condensação de compostos aromáticos de hidróxi e aldeídos na presença de um catalisador alcalino.

[022]Usualmente, os resóis são usados em uma concentração de aproximadamente 0,8 % em peso a aproximadamente 5 % em peso, preferivelmente de aproximadamente 1 % em peso a aproximadamente 4 % em peso, e particular e preferivelmente de aproximadamente 1 % em peso a aproximadamente 3,5 % em peso, em cada caso com respeito ao material de base de molde. Aqui, a concentração de aglutinante dentro do molde de fundição pode variar. Nas áreas parciais mais espessas do molde, a proporção de aglutinante pode certamente ser mais baixa do que indicado acima, enquanto, nas porções mais finas e mais complexas, o teor de aglutinante pode exceder o valor de limite mencionado acima.

[023]Resóis no sentido da presente invenção são compostos aromáticos que são ligados um ao outro por intermédio de grupos metileno (-CH<sub>2</sub>-) e/ou por intermédio de pontes de éter (particularmente -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), cada um portando pelo menos um grupo -OH (composto aromático de hidróxi).

[024]Compostos aromáticos de hidróxi adequados são fenóis, fenóis substituídos tais como, por exemplo, cresóis ou nonilfenol, 1,2-diidroxibenzeno (pirocatecol), 1,2-diidroxibenzeno (resorcinol), óleo da casca de castanha de caju, isto é, uma mistura de cardanol e cardol, ou 1,4-diidroxibenzeno (hidroquinona) ou compostos fenólicos tais como bisfenol A, por exemplo. Os resóis são preparados, por exemplo, por condensação de um ou mais compostos aromáticos de hidróxi com um ou mais aldeídos, em particular na presença de um catalisador alcalino tal como hidróxido de amônio ou de um hidróxido de metal alcalino. É preferível usar catalisadores de hidróxido de metal alcalino.

[025]Aldeídos adequados são formaldeído, paraformaldeído, butiraldeído, glioxal e misturas destes. Formaldeído ou misturas contendo formaldeído principalmente (com respeito à quantidade molar de aldeídos) são particularmente preferi-

veis.

[026]A razão molar de fenol para aldeído pode variar na faixa de 1:1 a 1:3, mas ela está preferivelmente entre 1:1,2 a 1:2,6, particular e preferivelmente entre 1:1,3 e 1:2,5.

[027]É preferível usar resóis em que compostos aromáticos de hidróxi adjacentes são ligados em cada caso na posição orto e/ou para (em relação ao grupo hidróxi dos compostos de fenol/aromáticos incorporados) por intermédio das pontes de metileno e/ou das pontes de éter, isto é, a maioria das ligações são “para” e/ou orto.

[028]Como catalisadores alcalinos, é possível usar bases orgânicas tais como, por exemplo, aminas ou compostos de amônio, ou bases inorgânicas tais como, por exemplo, hidróxidos de metal alcalino. É preferível usar hidróxidos de metal alcalino, particular e preferivelmente hidróxido de sódio e/ou hidróxido de potássio, na forma de soluções aquosas. Misturas de catalisadores alcalinos também podem ser usadas.

[029]A razão molar de grupos aromáticos hidróxi (tais como fenol) para íons hidróxido no sistema de aglutinante é preferivelmente de 1:0,4 a 1:1,2, e preferivelmente 1:0,5 a 1:1,0.

[030]Não é necessário adicionar a quantidade inteira de base já no começo da condensação; usualmente a adição ocorre em duas ou mais subetapas, em que uma porção também pode ser adicionada apenas no final do processo de fabricação.

[031]A fabricação de resóis é divulgada, por exemplo, em EP 0323096 B2 e EP 1228128 B1. Aglutinantes com base em resol adicionais são descritos, por exemplo, em US 4426467, US 4474904. Nas três patentes, os resóis são curados por meio de ésteres, em que a cura ocorre pela adição de um agente de cura líquido, por exemplo, uma lactona (US 4426467) ou triacetina (US 4474904).

[032]Além dos componentes já mencionados, o resol contém água, preferivelmente em uma quantidade de 25 % em peso a 50 % em peso com respeito ao peso da composição. Aqui, a água pode originar, por um lado, de soluções aquosas que são usadas na fabricação de aglutinante, por outro lado, ela também pode ser adicionada separadamente ao aglutinante. Além de sua função como um solvente, água é também usada, por exemplo, de modo a fornecer o aglutinante com uma viscosidade apropriada de aplicação de aproximadamente 15 mPa.s a aproximadamente 300 mPa.s, preferivelmente de aproximadamente 15 mPa.s a aproximadamente 200 mPa.s, e particular e preferivelmente de aproximadamente 15 mPa.s a aproximadamente 100 mPa.s. A viscosidade é determinada usando um viscosímetro rotativo de Brookfield, amostra pequeno, eixo Nº 21 em 100 rpm e a 25 °C.

[033]Além disso, o aglutinante pode conter até aproximadamente 50 % em peso de aditivos tais como álcoois, glicóis, tensoativos e silanos, por exemplo. Usando estes aditivos, é possível, por exemplo, aumentar a umectabilidade do material de molde pelo aglutinante e a adesão deste ao material de molde, que, por sua vez, pode levar a resistências melhoradas e a uma resistência aumentada à umidade.

[034]Sob esse aspecto, um efeito particularmente positivo é obtido com uma adição de silanos, por exemplo, gama-aminopropiltrióxissilano ou gama-glicidoxipropiltrimetoxissilano, em concentrações de aproximadamente 0,1 % em peso a aproximadamente 1,5 % em peso, preferivelmente de aproximadamente 0,2 % em peso a aproximadamente 1,3 % em peso, e particular e preferivelmente de aproximadamente 0,3 % em peso a aproximadamente 1,0 % em peso, em cada caso com respeito ao peso da composição.

[035]Os ésteres (agentes de cura) adequados para a cura dos resóis são conhecidos à pessoa habilitada na técnica, por exemplo, a partir de US 4426467, US 4474904 e US 5405881. Eles compreendem lactonas, carbonatos orgânicos, e éste-

res de ácidos mono- e policarboxílicos C1 a C10 com mono- e poliálcoois C1 a C10. Exemplos preferíveis mas não limitantes destes compostos são gama-butirolactona, carbonato de propileno, diacetato de etileno glicol, mono-, di- e triacetina assim como os ésteres dimetílicos de ácido succínico, ácido glutárico e ácido adípico, incluindo as misturas destes que são conhecidas sob o nome DBE. Devido às taxas de saponificação diferentes dos ésteres individuais, a taxa de cura dos resóis procede prontamente dependendo do éster usado, que também pode influenciar as resistências. Misturando-se um ou mais ésteres, é possível variar o tempo de cura desejado dentro de limites amplos.

[036]Uma possibilidade para modificar o componente de éster consiste em adicionar resinas de éster benzílico de acordo com US 4988745, compostos de epóxi de acordo com US 5405881, e/ou resinas de polifenol de acordo com US 5424376, em cada caso em quantidades de até aproximadamente 40 % em peso com respeito ao componente de éster. Além disso, o componente de éster pode conter até 50 % em peso de componentes adicionais tais como, por exemplo, os álcoois, glicóis, tensoativos e silanos já mencionados no caso dos aglutinantes.

[037]Para a invenção, a quantidade adicionada de agente de cura é usualmente de 10 % em peso a 50 % em peso, preferivelmente 10 % em peso a 40 % em peso, particular e preferivelmente 10 % em peso a 30 % em peso, em cada caso com respeito à quantidade de aglutinante.

[038]Além disso, as misturas de material de molde de acordo com a invenção podem conter uma proporção de um SiO<sub>2</sub> amorfo. Isto é, em particular, um SiO<sub>2</sub> amorfo particulado. Dióxido de silício amorfo particulado sinteticamente produzido é particularmente preferível.

[039]O SiO<sub>2</sub> amorfo pode ser, em particular, dos tipos seguintes:

a) SiO<sub>2</sub> amorfo obtido por precipitação a partir de uma solução de silicato alcalino,

- b)  $\text{SiO}_2$  amorfo obtido por hidrólise de chama de  $\text{SiCl}_4$ ,
- c)  $\text{SiO}_2$  amorfo obtido pela redução de areia de quartzo com coque ou antracito para formar monóxido de silício com oxidação subsequente a  $\text{SiO}_2$ ,
- d)  $\text{SiO}_2$  amorfo obtido do processo de decomposição térmica de  $\text{ZrSiO}_4$  a  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ ,
- e)  $\text{SiO}_2$  amorfo obtido por oxidação de Si metálico por meio de um gás contendo oxigênio, e/ou
- f)  $\text{SiO}_2$  amorfo obtido por fusão de quartzo cristalino com resfriamento rápido subsequente.

c) inclui ambos os processos em que o  $\text{SiO}_2$  amorfo é fabricado em uma maneira alvejada como produto principal assim como processos em que ele é produzido como subproduto, tal como, por exemplo, na produção de silício ou ferrossilício.

[040] Como  $\text{SiO}_2$  amorfo, tanto sílicas sinteticamente produzidas quanto que ocorrem naturalmente podem ser usadas. Estas são conhecido, por exemplo, a partir de DE 102007045649, embora elas não sejam preferíveis, visto que, como uma regra, elas têm teores cristalinos consideráveis e são portanto classificadas como carcinogênicas. Sintético é entendido como significando  $\text{SiO}_2$  amorfo que não ocorre na natureza, isto é, a fabricação do qual compreende, por exemplo, uma reação química intencionalmente realizada, como produzida por uma pessoa, por exemplo, preparação de sóis de sílica por processos de troca de íon a partir de soluções de silicato alcalino, precipitação a partir de soluções de silicato alcalino, hidrólise de chama de tetracloreto de silício, redução de areia de quartzo com coque em fornalhas de arco elétrico na fabricação de ferrossilício e silício. O  $\text{SiO}_2$  amorfo fabricado de acordo com os últimos dois métodos mencionados é também referido como  $\text{SiO}_2$  pirogênico.

[041] Ocasionalmente, dióxido de silício amorfo sintético refere-se apenas à sílica de precipitação (CAS Nº 112926-00-8) e  $\text{SiO}_2$  fabricado por hidrólise de chama (Sílica pirogênica, Sílica fumigada, CAS Nº 112945-52-5), enquanto o produto que é

produzido na fabricação de ferrossilício e silício é referido meramente como dióxido de silício amorfo (Fumo de sílica, Microsilica, CAS Nº 69012-64-12). Para os propósitos da presente invenção, o produto que é produzido na fabricação de ferrossilício ou silício também é entendido como referindo-se a  $\text{SiO}_2$  amorfo.

[042]É preferível usar sílicas de precipitação e dióxido de silício pirogênico, isto é, dióxido de silício fabricado por hidrólise de chama ou na fornalha de arco elétrico. É particularmente preferível usar dióxido de silício amorfo produzido pela decomposição térmica de  $\text{ZrSiO}_4$  (descrito em DE 102012020509) assim como  $\text{SiO}_2$  produzido por oxidação de Si metálico por meio de um gás contendo oxigênio (descrito em DE 102012020510).

[043]Pó de vidro de quartzo (principalmente dióxido de silício amorfo) que foi produzido por fusão e re-resfriamento renovado rápido a partir de quartzo cristalino, de modo que as partículas sejam esféricas e não estejam na forma de lascas (descrito em DE 102012020511), também é preferível. O tamanho de partícula primário médio do dióxido de silício amorfo particulado pode estar entre 0,05  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$ , em particular entre 0,1  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$ , particular e preferivelmente entre 0,1  $\mu\text{m}$  e 2  $\mu\text{m}$ . O tamanho de partícula primário pode ser determinado, por exemplo, usando-se espalhamento dinâmico da luz (por exemplo, Horiba LA 950) e pode ser verificado por inspeções por microscopia eletrônica de varredura (SEM usando, por exemplo, Nova NanoSEM 230 da companhia FEI). Além disso, por meio das inspeções por SEM, detalhes da forma de partícula primária descendo até uma ordem de magnitude de 0,01  $\mu\text{m}$  podem ser feitos visíveis. As amostras de dióxido de silício foram dispersas em água destilada para as medições por SEM e subsequentemente aplicadas em um fixador de alumínio laminado com uma tira de cobre, antes que a água fosse evaporada.

[044]Além disso, a área de superfície específica do dióxido de silício amorfo particulado foi determinada por medições de adsorção de gás (método BET) de acordo com DIN 66131. A área de superfície específica do  $\text{SiO}_2$  amorfo particulado é

entre 1 e 200 m<sup>2</sup>/g, em particular entre 1 e 50 m<sup>2</sup>/g, particular e preferivelmente menos do que 17 m<sup>2</sup>/g e ainda menos do que 15 m<sup>2</sup>/g. Opcionalmente, os produtos também podem ser misturados, por exemplo, de modo a obter misturas tendo certas distribuições de tamanho de partícula, em uma maneira controlada.

[045]O SiO<sub>2</sub> amorfo particulado pode conter quantidades diferentes de subprodutos. Os seguintes são mencionados como exemplos aqui:

- carbono no caso da redução de areia de quartzo com coque ou antracito
- óxidos de ferro e/ou Si no caso da fabricação de silício ou ferrossilício
- ZrO<sub>2</sub> no caso da composição térmica de ZrSiO<sub>4</sub> para formar ZrO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>.

[046]Subprodutos adicionais podem ser Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HfO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O, por exemplo.

[047]A quantidade de SiO<sub>2</sub> amorfo que é adicionado à mistura de material de molde de acordo com a invenção é usualmente entre 0,05 % em peso e 3 % em peso, preferivelmente entre 0,1 % em peso e 2,5 % em peso, e particular e preferivelmente entre 0,1 % em peso e 2 % em peso, em cada caso com respeito ao material de base de molde.

[048]A adição do SiO<sub>2</sub> amorfo ao material de base de molde pode ocorrer na forma de uma pasta aquosa, como uma pasta fluida em água, ou como um pó seco. Este é preferível aqui. O SiO<sub>2</sub> amorfo particulado é preferivelmente usado como um pó (incluindo poeiras). O dióxido de silício amorfo particulado usado preferencialmente de acordo com a presente invenção tem um teor de água de menos do que 15 % em peso, em particular menos do que 5 % em peso, e particular e preferivelmente de menos do que 1 % em peso.

[049]O SiO<sub>2</sub> amorfo está usualmente na forma particulada. O tamanho de partícula do dióxido de silício amorfo particulado é preferivelmente menos do que 300 µm, preferivelmente menos do que 200 µm, particular e preferivelmente menos do que 100 µm, e ele tem, por exemplo, um tamanho de partícula primário médio

entre 0,05  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$ . O resíduo da peneira do  $\text{SiO}_2$  amorfo particulado, na passagem através de uma peneira com largura de malha de 125  $\mu\text{m}$  (malha 120) é preferivelmente não mais do que 10 % em peso, particular e preferivelmente não mais do que 5 % em peso, e o mais particular e preferivelmente não mais do que 2 % em peso. Independentemente disto, o resíduo da peneira na peneira com uma largura de malha de 63  $\mu\text{m}$  é menos do que 10 % em peso, preferivelmente menos do que 8 % em peso. A determinação do resíduo da peneira aqui ocorre de acordo com o método de peneiração por máquina descrito em DIN 66165 (Parte 2), em que, além disso, um anel de cadeia é usado como auxiliar de peneiração.

[050]A sequência da adição do  $\text{SiO}_2$  amorfo ao aglutinante e/ou ao material de base de molde não é crucial. Ela pode ocorrer antes ou depois, ou junto com o aglutinante. Entretanto, preferivelmente a adição do  $\text{SiO}_2$  amorfo ocorre primeiro e a adição de aglutinante posteriormente.

[051]Além disso, opcionalmente outros aditivos que são convencionalmente usados nas indústrias de fundição, tais como, por exemplo, fibras de madeira moídas ou aditivos minerais tais como óxido de ferro, etc., podem ser misturados no material de base de molde, em que a proporção deste é usualmente 0 % em peso a 6 % em peso, preferivelmente 0 % em peso a 5 % em peso, e particular e preferivelmente 0 % em peso a 4 % em peso, com respeito ao material de base de molde.

[052]Além disso, a invenção refere-se a um método para fabricar um molde de fundição (ou geralmente um corpo) compreendendo as etapas de

a) mistura do material de base de molde refratário com o componente de éster e opcionalmente com o aditivo inorgânico, assim como opcionalmente com os aditivos adicionais, de modo a obter uma mistura de material de molde,

b) difusão de uma camada fina tendo uma espessura de camada de 1 a aproximadamente 6, preferivelmente 1 a aproximadamente 5, e particular e preferivelmente 1 a 3 grãos da mistura de material de molde fabricado em a) em uma su-

perfície de trabalho definida,

c) impressão seletiva da camada fina da mistura de material de molde com o aglutinante nos sítios predeterminados pelos dados de CAD, em que o aglutinante cura pelo menos parcialmente como um resultado do contato com o éster,

d) repetições múltiplas das etapas b) e c) até que a fabricação do molde de fundição seja concluída,

e1) cura secundária do molde de fundição parcialmente curado em uma fornalha ou por micro-ondas sem remoção anterior da mistura de material de molde não ligado

ou, como uma alternativa para e1)

e2) remoção da mistura de material de molde não ligado do molde de fundição pelo menos parcialmente curado.

[053]Assim que as resistências permitirem isto, depois da etapa e1), a mistura de material de molde não ligado pode ser removida do molde de fundição, e o dito molde de fundição pode ser levado ao tratamento adicional, por exemplo, à preparação para a fundição de metal.

[054]A seguir da etapa e2), o molde de fundição, se necessário, pode ser curado secundariamente por meios convencionais tais como armazenamento em temperaturas aumentadas ou por micro-ondas. Assim que as resistências permitirem isto, o molde de fundição pode ser levado ao tratamento adicional, por exemplo, à preparação da fundição de metal.

[055]Nas duas alternativas, depois que o molde de fundição pelo menos parcialmente curado foi removido, a mistura de material de molde não ligado pode ser levada à produção de um outro molde de fundição.

[056]A impressão ocorre, por exemplo, por meio de uma cabeça de impressão tendo uma pluralidade de bocais, em que os bocais são preferivelmente seletivamente controláveis individualmente. De acordo com um projeto adicional, a cabe-

ça de impressão é movida em uma maneira controlada em pelo menos um plano por um computador, e os bocais aplicam o aglutinante líquido em camadas. A cabeça de impressão pode ser, por exemplo, uma cabeça de impressão com gotejamento sob demanda com tecnologia de jato de bolha ou piezoelétrica.

[057]Com base nos exemplos seguintes, a invenção será explicada em mais detalhe, sem ser limitada aos ditos exemplos.

### Exemplos

[058]A influência do material de base de molde e das microsílicas sobre as resistências foi testada primeiro usando espécimes de teste convencionais, as assim chamadas barras de teste de Georg-Fischer.

[059]A fabricação dos moldes de fundição pela tecnologia de impressão 3-D, que foi realizada mais tarde, confirmou as descobertas obtidas no processo.

#### 1. Fabricação dos espécimes

##### 1.1. Sem adição de SiO<sub>2</sub>

[060]O material de molde foi introduzido no vaso de um misturador da companhia Hobart (modelo HSM 10). Subsequentemente, sob agitação, primeiro o agente de cura e depois o aglutinante foram adicionados, e misturados em cada caso por 1 minuto intensivamente com o material de base de molde. O tipo do material de base de molde, do agente de cura e do aglutinante, assim como as respectivas quantidades adicionadas são listados na Tab. 1.

Tabela 1

Mistura	Material de moldagem [100 GT]	SiO <sub>2</sub> <sup>(a)</sup>	Agente de cura <sup>(b)</sup>	Aglutinante <sup>(c)</sup>
		[GT]	[GT]	[GT]
1	H 32 <sup>(d)</sup>	0,3	0,3	1,5
2	H 32 <sup>(d)</sup>	0,3	0,3	1,5
3	Spherichrome <sup>(e)</sup>	0,3	0,3	1,5

4	Spherichrome <sup>(e)</sup>	0,3	0,3	1,5
5	Cromita <sup>(f)</sup>	0,3	0,3	1,5
6	Cromita <sup>(f)</sup>	0,3	0,3	1,5
7	Bauxita <sup>(g)</sup>		0,3	1,5
8	Bauxita <sup>(g)</sup>		0,3	1,5
9	Zircônio <sup>(h)</sup>		0,3	1,5
10	Zircônio <sup>(h)</sup>		0,3	1,5
11	Cerabeads <sup>(i)</sup>		0,3	1,5
12	Cerabeads <sup>(i)</sup>		0,3	1,5

(a) Possehl Mikrosilica POS B-W 90 LD (Possehl Erzkontor GmbH; processo de fabricação: Produção de  $ZrO_2$  e  $SiO_2$  a partir de  $ZrSiO_4$ )

(b) Catalisador 5090 (ASK Chemicals GmbH) Triacetina

(c) NOVASET 700 RPT

(d) Recipientes de areia de quartzo (MK 032) Quarzwerk

(e) Areia de cromita (Oregon Resources Corporation - na Europa - companhia Possehl Erzkontor GmbH)

(f) Areia de minério de cromo 0,1 a 0,4MM

(g) Areia de bauxita H 27

(h) Areia de zircônio (East)

(i) Cerabeads 650

1.2. Com adição de  $SiO_2$

[061]O procedimento usado foi como em 1.1., exceto que, depois da adição do agente de cura, o  $SiO_2$  amorfo sintético também foi adicionado e também misturado por 1 minuto. O tipo do material de base de molde, do agente de cura e do aglutinante assim como as respectivas quantidades adicionadas são listados na tabela 1.

2. Fabricação de barras de teste

[062]Para o teste dos espécimes, barras de teste de bloco retangular com as dimensões 220 mm x 22,36 mm x 22,36 mm foram produzidas (assim chamadas barras de Georg-Fischer).

[063]Uma porção das misturas preparadas de acordo com 1. foi introduzida em uma ferramenta de moldagem com 8 estampas, compactada por compressão com uma placa manual, e, depois da expiração do tempo de extração, removida da ferramenta de moldagem.

[064]O tempo de processamento (PT), isto é, o tempo dentro do qual uma mistura pode ser compactada sem problema, foi determinado visualmente. O fato de que o tempo de processamento foi excedido pode ser observado se uma mistura não mais flui livremente mas sai em placas. Os tempos de processamento das misturas individuais são indicados na tabela 2.

[065]Para a determinação do tempo de extração (ST), isto é, o tempo depois de que uma mistura solidificou suficientemente de modo que ela possa ser removida da ferramenta de moldagem, uma segunda porção da respectiva mistura foi introduzida manualmente em um molde redondo tendo uma altura de 100 mm e um diâmetro de 100 mm, e também compactada com uma placa manual.

[066]Subsequentemente, a dureza superficial da mistura compactada foi testada em certos intervalos de tempo usando o testador de dureza superficial de Georg-Fischer. Assim que uma mistura é suficientemente dura de modo que a esfera de teste não penetra mais na superfície central, o tempo de extração foi atingido. Os tempos de extração das misturas individuais são indicados na tabela 2.

### 3. Teste das resistências de combinação

[067]Para a determinação das resistências de combinação, as barras de teste foram inseridas em um aparelho de teste de resistência de Georg-Fischer equipado com um dispositivo de combinação de 3 pontos, e a força que levou à ruptura das barras de teste foi medida. As resistências de combinação foram determinadas de

acordo com o esquema seguinte:

- 4 horas depois da moldagem
- 24 horas depois da moldagem
- 24 horas depois da moldagem mais 30 min após têmpera a 120 °C

[068]Os resultados são listados na Tab. 2

Tabela 2

Mistura	PT <sup>(a)</sup> /ST <sup>(b)</sup> [min]	Resistências de combinação [N/cm <sup>2</sup> ]		
		4 horas	24 horas	24 horas <sup>(c)</sup> 120 °C/30 min/frio
1	522	155	210	250
2	525	160	220	310
3	435	190	295	435
4	430	310	420	895
5	213	195	200	140
6	212	240	230	145
7	116	205	285	300
8	117	245	310	360
9	215	210	275	320
10	215	255	300	360
11	120	165	270	320
12	118	240	265	410

(a) Tempo de processamento

(b) Tempo de extração

(c) Núcleos de 24 h /temperados por 30 min a 120 °C/resistências - medidas depois do resfriamento

[069]A partir da Tabela 2 observa-se que

- Spherichrome<sup>®</sup> é superior à areia de minério de cromo sul-africana usada até agora nas fundições para todas as resistências.

- No caso de têmpera secundária, Spherichrome<sup>®</sup> exibe um aumento de resistência que excede muito aquele dos outros materiais de base de molde testados.

- A adição de microssílica melhora as resistências para todos os materiais de base de molde.

#### 4. Testes de fundição

[070]No caso da fundição não revestida com ferro a 1400 °C, moldes de fundição que foram fabricados de acordo com a técnica de impressão 3-D usando um resol de fenol curado com éster exibiram uma superfície fundida mais lisa e menos inclusões de gás do que moldes de fundição que foram fabricados por meio da tecnologia de impressão 3-D usando uma resina de furano de cura com ácido.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para a construção em camadas de corpos, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende pelo menos as etapas seguintes:

a) combinar pelo menos um material de base de molde refratário e pelo menos um éster de modo a obter uma mistura de material de molde impregnada com éster,

b) difundir uma camada fina tendo uma espessura de camada de 1 a 6, preferivelmente 1 a 5, particularmente preferivelmente 1 a 3, grãos da mistura de material de molde impregnada com éster,

c) imprimir áreas selecionadas da camada fina com um aglutinante compreendendo pelo menos resóis para curar as áreas,

d) repetir multiplamente as etapas b) e c) para a fabricação de pelo menos um corpo tridimensional parcialmente curado.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende adicionalmente as etapas seguintes:

e1) curar secundariamente o corpo tridimensional parcialmente curado em uma fornalha ou por micro-ondas, e apenas posteriormente, remover a mistura de material de molde não ligado, ou

e2) remover a mistura de material de molde não ligado do molde de fundição pelo menos parcialmente curado.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material de base de molde refratário compreende areia de quartzo, zircônio ou minério de cromo, olivina, vermiculita, bauxita, argila refratária, pérolas de vidro, granulado de vidro, microesferas ocas de silicato de alumínio e misturas destes, tendo, em particular, predominantemente uma forma de partícula redonda, e preferivelmente consiste em mais do que 50% em peso de areia de quartzo, com relação ao material de base de molde refratário.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que mais do que 80% em peso, preferivelmente mais do que 90% em peso, e particularmente preferivelmente mais do que 95% em peso da mistura de material de molde é material de base de molde refratário.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material de base de molde refratário tem um diâmetro de partícula médio de 100  $\mu\text{m}$  a 600  $\mu\text{m}$ , preferivelmente entre 120  $\mu\text{m}$  e 550  $\mu\text{m}$ , determinado por análise de peneira.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que ainda dióxido de silício amorfo é adicionado, em particular à mistura de material de molde, preferivelmente com uma área de superfície, determinada de acordo com BET, entre 1 e 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferivelmente maior do que ou igual a 1  $\text{m}^2/\text{g}$  e menos do que ou igual a 30  $\text{m}^2/\text{g}$ , particularmente preferivelmente menos do que ou igual a 15  $\text{m}^2/\text{g}$ .

7. Método, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dióxido de silício amorfo é selecionado do grupo consistindo em: sílica de precipitação, dióxido de silício pirogênico produzido por hidrólise de chama ou na fornalha de arco elétrico, dióxido de silício amorfo produzido pela decomposição térmica de  $\text{ZrSiO}_4$ , dióxido de silício produzido por oxidação de silício metálico por meio de um gás contendo oxigênio, pó de vidro de quartzo com partículas esféricas, que foi preparado por fusão e re-resfriamento rápido a partir de quartzo cristalino, e misturas destes, e preferivelmente contém ou consiste em dióxido de silício amorfo preparado pela decomposição térmica de  $\text{ZrSiO}_4$ .

8. Método, de acordo com a reivindicação 6 ou 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dióxido de silício amorfo é usado em quantidades de 0,1 a 2% em peso, preferivelmente 0,1 a 1,5% em peso, em cada caso com relação ao material de base de molde refratário.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dióxido de silício amorfo tem um teor de água de menos do que 5% em peso e particularmente preferivelmente menos do que 1% em peso.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dióxido de silício amorfo é dióxido de silício amorfo particulado, preferivelmente com um diâmetro de partícula primário médio, determinado por espalhamento dinâmico da luz, entre 0,05  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$ , em particular entre 0,1  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$ , e particularmente preferivelmente entre 0,1  $\mu\text{m}$  e 2  $\mu\text{m}$ .

11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os resóis são adicionados em uma quantidade de 0,8 a 5% em peso, preferivelmente de 1 a 4% em peso, em cada caso com relação ao peso do material de base de molde refratário.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os corpos são curados subsequentemente com  $\text{CO}_2$ .

13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a mistura de material de molde contém uma / ou mais bases, preferivelmente hidróxidos alcalinos.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os resóis são usados na forma de uma solução alcalina aquosa, preferivelmente com um teor de sólido de 30 a 75% em peso e um pH acima de 12.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o éster é um composto de éster ou um composto de éster de fosfato que pode sofrer hidrólise alcalina.

16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15,

**CARACTERIZADO** pelo fato de que o corpo é um molde ou um núcleo para fundição de metal.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a impressão ocorre por meio de uma cabeça de impressão compreendendo uma pluralidade de bocais, em que os bocais são preferivelmente seletivamente controláveis individualmente.

18. Método, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a cabeça de impressão pode ser movida em uma maneira controlada por um computador pelo menos em um plano, e os bocais aplicam o aglutinante líquido em camadas.

19. Método, de acordo com a reivindicação 17 ou 18, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a cabeça de impressão é uma cabeça de impressão com gotejamento sob demanda com tecnologia de jato de bolha ou piezoelétrica.