

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

20 NOV. 1978

ES

NUMERO

468.717

A1

FECHA DE PRESENTACION

12-4-1978



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
15239/77	13-4-1977	Gran Bretaña
15240/77	13-4-1977	"
15241/77	13-4-1977	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B22C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO PARA HACER UN MOLDE O MACHO DE FUNDICION"

71 SOLICITANTE (S)

THE WHITE SEA & BALTIC COMPANY LIMITED (PRL/JA)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Patman House, George Lane, South Woodford, Londres E18 2SA, Inglaterra

72 INVENTOR (ES)

David Epstein

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68-652)

jga

1 Los tradicionales cementos quirúrgicos, tales como los cementos usados como cementos dentales para proporcionar una base y/o revestimiento interior en una cavidad de diente, se han preparado a menudo mezclando entre ellos
5 un polvo de óxido de zinc y una solución tamponizada de ácido ortofosfórico, inmediatamente antes del uso. En la memoria descriptiva de la patente británica nº 1.139.430 se describen cementos dentales preparados mezclando entre ellos, en proporciones particulares, una cantidad concreta de poli-
10 ácido acrílico con óxido de zinc. El óxido de zinc puede tener mezclado con él una pequeña cantidad, 10% en un ejemplo, de otros óxidos, tal como óxido de magnesio. En la memoria descriptiva de la patente británica nº 1.316.129 se describen cementos quirúrgicos formados mezclando con poliácido
15 carboxílico, tal como poliácido acrílico, de peso molecular particular, un polvo de vidrio de fluoroaluminosilicato que tiene proporciones concretas de sílice, alúmina y flúor.

 Los productos según la memoria descriptiva de la patente británica nº 1.316.129 han sido denominados comúnmente
20 cementos A.S.P.A., y tienen comercialmente una importancia en aumento en aplicaciones quirúrgicas.

 En las situaciones quirúrgicas es esencial el rápido endurecimiento del cemento, y según la memoria descriptiva de la patente británica nº 1.422.337 se puede acelerar
25 el endurecimiento de cementos tales como los descritos en 1.316.129 y 1.139.430, incluyendo hasta 20%, basado en el peso de poliácido carboxílico, de un agente de quelación, preferiblemente ácido cítrico, ácido tartárico o un quelato metálico.

30 La colada de metales se efectúa generalmente usan-

1 do un molde o macho de arena de fundición. Este se hace for-
mando una arena de fundición mezclando un material refracta-
rio inerte en partículas, tal como arena, con una pequeña
5 cantidad de un aglutinante susceptible de curado, y curando
luego el sistema, preferiblemente a temperatura baja o am-
biente. Tras la colada se destruye el molde o macho. Se pre-
fiere que sea fácil quebrantarlo, y que el residuo se pueda
recuperar fácilmente para seguir usándolo y/o desechar sin
10 crear un riesgo toxicológico. De los dos tipos principales
de sistema aglutinantes usados actualmente, los aglutinantes
de silicato sódico adolecen de la desventaja de que la des-
trucción del molde puede ser difícil, mientras que los aglu-
tinantes orgánicos, tales como resinas sintéticas basadas
15 en alcohol furfúrico, urea y/o fenol condensados con for-
maldehído, catalizados con un ácido fuerte, pueden dar ries-
gos ambientales y requieren el uso de materiales de disponi-
bilidad variable y alto precio.

Es esencial que un aglutinante de fundición cure
con suficiente lentitud para permitir que se de forma a la
20 mezcla antes de que empiece el curado, pero con suficiente
rapidez para que, una vez dada forma a la mezcla, el curado
se complete luego rápidamente, dando un producto de gran re-
sistencia.

En la solicitud de patente británica n.º 14822/75
25 se describe un procedimiento en el que se hace un molde o
macho de fundición usando como aglutinante un ácido orgáni-
co polivalente y un material reactivo inorgánico en partícu-
las, susceptible de lixiviación, tal como los materiales
inorgánicos descritos en las memorias de patente británicas
30 n.º 1.139.430 ó 1.316.129. Se describió allí que el ácido or-

1 gánico polivalente podía ser, por ejemplo, ácido tartárico
o ácido paratoluensulfónico, una mezcla de ácidos orgánicos
polivalentes, y mezclas de ácidos orgánicos polivalentes con
ácidos inorgánicos. El ácido polivalente preferido allí des-
5 crito es un poliácido polímero, preferiblemente un homopolí-
mero o copolímero de ácido acrílico.

Se ha hallado ahora, sorprendentemente, que se ob-
tienen resultados muy beneficiosos cuando se usan como aglu-
tinantes mezclas particulares de ingredientes. En particu-
lar, un método según la invención para hacer un molde o ma-
10 cho de fundición comprende dar forma a una mezcla de un ma-
terial refractario inerte en partículas y un aglutinante, y
dejar que cure la mezcla, y en este método el aglutinante
comprende (a) un componente ácido soluble en agua que com-
15 prende un ácido carboxílico polímero, (b) un material reac-
tivo inorgánico en partículas, que puede reaccionar con el
ácido carboxílico polímero por lixiviación de iones, para
formar un cemento, (c) agua en cantidad menor que 5% del pe-
so total de la mezcla, y (d) al menos un modificador elegi-
do de ácido tartárico, ácido fosfórico y óxido de magnesio
20 fundido en partículas, estando presente el o cada modifica-
dor en cantidad de al menos 25% en peso, basado en el peso
de ácido carboxílico polímero.

En un método se incluye como modificador al menos
25 25% de ácido tartárico (en peso, basado en el ácido carboxí-
lico polímero). Esto da un fraguado más lento, y propiedades
mejoradas del producto final. En otro método se incluye co-
mo modificador al menos 25% de ácido fosfórico (en peso, ba-
sado en el ácido carboxílico polímero). Esto da propiedades
30 mejoradas del producto final, especialmente resistencia me-

1 jorada. Preferiblemente se incluye al menos 25% de cada uno
del ácido tartárico y ácido fosfórico. En otro método se in-
cluye como modificador al menos 25% de óxido de magnesio
5 fundido en partículas. Esto da propiedades mejoradas del
producto final, especialmente dureza.

El material refractario inerte en partículas se
puede elegir de cualquiera de los materiales inorgánicos en
partículas usualmente empleados para hacer moldes o machos
de fundición, por ejemplo óxidos y silicatos refractarios
10 tales como arena, arena de circón, cromita y mineral olivi-
na triturado.

El ácido carboxílico polímero usado en la invención
es preferiblemente un homopolímero de ácido acrílico, aunque
se pueden usar, si se desea, copolímeros del mismo con otros
15 ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo ácido itacóni-
co. Preferiblemente es sustancialmente lineal, y tiene un
peso molecular medio de 1000 a 100.000, más preferiblemente
de 10.000 a 100.000. La cantidad, basada en el peso total
de la mezcla, es generalmente 0,3 a 2%, y basada en el com-
20 ponente ácido total es generalmente de al menos 10%, prefe-
riblemente 15 a 50%, en peso. Normalmente, el componente
ácido consiste en el ácido carboxílico polímero solo o con
ácido tartárico y/o fosfórico.

El material reactivo inorgánico en partículas ha
25 de ser uno que forme un cemento por lixiviación de iones del
mismo, por contacto con la solución acuosa de ácido carboxí-
lico polímero. Tales materiales inorgánicos son bien conoci-
dos, y están descritos, por ejemplo, en las antes menciona-
das memorias descriptivas de las patentes británicas nº
30 1.139.430 y 1.316.129. Se debe hacer referencia a esas memo-
13048

1 rias descriptivas para una descripción completa de materia-
les reactivos adecuados. Los materiales reactivos preferi-
dos comprenden vidrios de aluminosilicato, más especialmen-
te vidrios de fluoroaluminosilicato, por ejemplo, prepara-
5 dos fundiendo mezclas de sílice, alúmina, criolita y fluoro
ro en las proporciones elegidas, a temperaturas mayores que
950°C. Preferiblemente todo el material reactivo inorgánico
en partículas usado en la invención pasará por un tamiz 350
de las normas británicas, aunque si se desea se puede usar
10 vidrio en forma de fibras.

La dureza superficial del producto final se mejo-
ra cuando se incluye óxido de magnesio fundido en partícu-
las como modificador del material inorgánico reactivo, espe-
cialmente cuando ese material es un vidrio de aluminosilica-
15 to, preferiblemente un vidrio de fluoroaluminosilicato según
se ha descrito antes. La cantidad es normalmente al menos
50% en peso, basado en el ácido carboxílico polímero, o 10
a 100%, más preferiblemente 25 a 75%, especialmente 50 a
70%, en peso, basado en el vidrio. Si se usa demasiado, el
20 producto curado tiende a ser ligeramente termoplástico duran-
te la colada, mientras que si se usa demasiado poco no se ob-
tiene la mejora de dureza deseada.

Para que se obtenga una velocidad óptima de cura-
do y una mejora de los resultados, es necesario usar un óxi-
do de magnesio fundido, a diferencia de otras formas de óxi-
do de magnesio u otros óxidos metálicos. La fusión da aparen-
25 temente como resultado una desactivación controlada del óxi-
do de magnesio. Se puede preparar un óxido de magnesio fun-
dido adecuado por calcinación de materiales tales como hidró-
xido, carbonato, sulfato, nitrato o cloruro de magnesio en
30

1 una etapa, o se puede preparar por calcinación para produ-
cir óxido de magnesio, que luego se funde para desactivarlo.
La fusión, ya sea en un procedimiento en etapa única o dos
5 etapas, comprende preferiblemente calentar a una temperatu-
ra de 800 a 1500°C, preferiblemente 1200 a 1400°C, durante
3 a 5 horas. El tamaño de partícula del óxido de magnesio
fundido debe ser de 5 a 50 micras, preferiblemente menos de
malla 300.

10 Cuando se usa ácido tartárico, solo o con ácido
fosfórico, la cantidad es preferiblemente al menos 50% basa-
do en el peso de ácido carboxílico polímero, y más preferi-
blemente es de 100 a 400%, p.ej. 150 a 250%, normalmente
200%. La cantidad basada en el peso total de la mezcla es
15 generalmente 0,3 a 2%, preferiblemente 0,5 a 1,5%. Se obser-
vará que la cantidad es mucho más que el máximo de 20% reco-
mendado en la memoria descriptiva de la patente británica
nº 1.422.337. Se ha hallado, sorprendentemente, que la inclu-
sión de la gran cantidad de ácido tartárico conduce a un
cierto número de ventajas que no se podrían haber predicho;
20 por ejemplo, teniendo una combinación de ácido carboxílico
polímero y ácido tartárico se puede disminuir la velocidad
de curado, de manera que es muy ventajosa para fines de fun-
dición. En la memoria descriptiva de la patente británica nº
1.422.337, la adición de una pequeña cantidad de ácido tarta-
25 rico se propuso como manera de acelerar el fraguado del ce-
mento. Aunque las velocidades de fraguado aceleradas son de-
seables en cementos dentales, como se describe en esa memo-
ria descriptiva, en los procedimientos de fundición es nece-
sario controlar la velocidad de curado, para permitir una
30 mezcla íntima de la mezcla muy voluminosa, y darle forma del

1 molde o macho deseado antes de que empiece el fraguado. La
memoria descriptiva de patente británica nº 1.422.337 suge-
riría que el ácido tartárico haría fraguar más rápidamente
a la mezcla, pero de hecho se ha hallado que las grandes
5 cantidades ahora propuestas le hacen fraguar más lentamente.

Otra ventaja sorprendente de la inclusión de una
gran cantidad de ácido tartárico es que hay que incluir ne-
cesariamente agua en el aglutinante (generalmente como solu-
ción acuosa del ácido carboxílico polímero), y esta tiene
10 tendencia a permanecer en la mezcla curada, lo que puede
ser grave en moldes o machos muy grandes. Sin embargo, la
inclusión de ácido tartárico parece reducir o eliminar este
problema, ya que el agua se fija de alguna manera, y su eva-
poración durante la subsiguiente colada del metal contra el
15 molde o macho no parece causar tal problema.

Otra ventaja es que cuando se usa ácido tartárico
se obtiene una mejora deseable de la resistencia del molde.

Cuando se incluye ácido fosfórico, ya sea solo o
con ácido tartárico, se incluye preferiblemente en cantidad
20 de al menos 33% en peso basado en el peso seco de ácido car-
boxílico polímero, generalmente 50 a 300%, y más preferible-
mente 75 o 100% a 200%. La cantidad basada en el peso total
de la mezcla es preferiblemente 0,3 a 2%, usualmente 0,4 a
0,8%. Sorprendentemente, se ha hallado que la inclusión de
25 ácido fosfórico de esta manera causa un aumento de resisten-
cia muy grande, aumento que no parece ser alcanzable por nin-
guna otra adición de ácido fuerte que se ha ensayado.

La cantidad de agua en la mezcla ha de ser sufi-
ciente para que el ácido carboxílico polímero esté en solu-
30 ción, y se puede introducir como disolvente de uno o más de

1 Los ácidos, o como agua libre. El ácido polímero se puede
introducir en la mezcla como la solución deseada, o como
polvo, siempre que se incluya agua adicional. Generalmente,
la cantidad total de agua incluida en la mezcla es suficien-
5 te para que el ácido carboxílico polímero esté presente co-
mo solución al 15 a 35%, preferiblemente 20 a 30% en peso.
Normalmente es de 0,5 a 3%, basado en el peso total de la
mezcla. El ácido fosfórico se introduce generalmente en for-
ma concentrada, por ejemplo 85%. El ácido tartárico se pue-
10 de introducir como polvo o solución, pero si es en solución
la cantidad de agua se debe mantener lo suficientemente ba-
ja para que la cantidad total de agua esté aún dentro del
intervalo preferido antes indicado. Usualmente, el poliáci-
do carboxílico se introduce como solución, y no se añade
15 más cantidad significativa de agua.

La cantidad de material reactivo inorgánico en
partículas y óxido de magnesio fundido (si está presente)
es preferiblemente de 1 a 10%, más de preferencia aproxima-
damente 1,2 a 3,5%, basado en el peso total de la mezcla, u
20 800 a 200%, p.ej. aproximadamente 300%, basado en el peso
de ácido polímero. La cantidad total de ingredientes adhesi-
vos es generalmente de 2 a 20% en peso de la mezcla, siendo
el resto el material refractario inerte en partículas.

El molde o macho de fundición se hace en la inven-
25 ción formandola mezcla por simple mezclado, dándole por co-
lada la forma deseada mientras conserva sus propiedades plás-
ticas (generalmente un periodo de 10 a 30 minutos desde que
empieza la mezcla), y dejándolo luego curar. Generalmente
ha adquirido una resistencia adecuada en crudo en 20-30 mi-
30 nutos, pero luego se deja curar más, durante al menos 24 ho-

1 ras, antes del uso. El metal se puede colar en él de la ma-
nera usual, y quebrantar el molde o macho para retirar la
pieza de colada. Una ventaja particular de los aglutinantes
de la invención es que la arena de fundición residual resul-
5 tante no comprende ningún ingrediente tóxico, y se puede re-
cuperar, por ejemplo por incineración, o desechar sin que
cree riesgos de toxicidad.

Los siguientes son algunos ejemplos de la inven-
ción.

10 Ejemplos 1 a 12

En cada uno de estos se hizo una mezcla para fun-
dición usando poliácido acrílico, que tiene un peso molecu-
lar de 27.000, introducido como solución al 25% en agua, pol-
15 vo de ácido tartárico, ácido ortofosfórico al 85%, densidad
relativa 1,7, y vidrio de fluoroaluminosilicato finamente
pulverizado que es conforme a la memoria descriptiva de pa-
tente británica nº 1.316.129 (p.ej. el material vidrio FLT,
20 suministrado por Pilkington Brothers), en las cantidades es-
pecificadas en la Tabla 1, y la suficiente arena Chelford
50 para llevar las cantidades hasta 100. Los ingredientes
se mezclaron entre ellos y luego se sacaron probetas de com-
presión normalizadas, y se dejaron en el laboratorio duran-
te 24 horas. Luego se midió la cifra de compresión necesaria
25 para romper las muestras. Naturalmente, es deseable la más
alta cifra de compresión posible.

1

TABLA 1

Ejem- plo N.º	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Vidrio FLT, %	4	4	4	4	5	5	5	5	5	5	4	4
Solución de poli- ácido acrílico %	4	4	2	4	4	4	4	3	3	3	3,6	3,6
Acido tar- tárico, %	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1	0,4	0,4
Acido fos- fórico, %	-	1	2	2	-	1	2	-	1	2	-	1,0
Compre- sión, 2 kg/cm ²	6,7	20,8	22,2	25,7	8,5	33,8	29,9	23,6	29,9	32,7	10,2	61,3

15

Los resultados de los Ejemplos 1 y 2 muestran el masivo aumento de resistencia provocado por 1% de ácido fosfórico, mientras que los resultados de los Ejemplos 5 a 7 muestran que parece haber un óptimo para la cantidad de ácido fosfórico, y por encima de él la resistencia puede disminuir. El Ejemplo 8 muestra que hay un aumento significativo de resistencia por uso de ácido tartárico solo, aunque el Ejemplo 9 muestra que la adición de fosfórico aún aumentó más la resistencia. El examen y uso real de los moldes y machos hechos en los Ejemplos 8 a 12 mostró que la inclusión de ácido fosfórico disminuyó la velocidad de curado sustancialmente, de manera que la mezcla permaneció en estado plástico durante 15-20 minutos, mientras que en los Ejemplos 1 a 7 solo estaba en estado plástico durante 5-10 minutos, lo que hizo difícil conseguir una mezcla completa.

25

1 Ejemplos 13 a 23

5 Se repitió el procedimiento general descrito para los Ejemplos 1 a 12, salvo en que se usó un vidrio de fluoroaluminosilicato diferente, el vidrio G 200, suministrado por Pilkington Brothers, usando éste en cantidad de 4%, con 4% de una solución de poliácido acrílico al 25% en agua, y diversas cantidades de diversos ácidos. La resistencia a la compresión de cada una de las mezclas resultantes se muestra en la Tabla II. TPX 6 es un catalizador comercial de ácido sulfónico, vendido para uso en aglutinantes orgánicos para fundición.

15

TABLA II

Ejemplo	Acido añadido	Cantidad %	Resistencia a la compresión, kg/cm ²
13	ninguno	-	9,5
20	ácido fosfórico dens.rel. 1,7	0,5	27,1
15	"	1,0	28,5
16	ácido sulfúrico al 77%	0,5	9,9
17	"	1,0	14,1
25	ácido paratoluensulfónico	0,5	9,5
19	"	1,0	6,3
20	ácido clorhídrico concentrado	0,5	6,3
21	"	1,0	4,9
22	TPX 6	0,5	4,2
30	"	1,0	9,5

1

Esto muestra que la mayoría de los ácidos no tienen efecto o debilitan la resistencia a la compresión, mientras que el ácido fosfórico da una mejora masiva.

5

Ejemplo 24

10

Se repitió el método general del Ejemplo 1, excepto en que el vidrio de fluoroaluminosilicato usado era vidrio MP 2 suministrado por Pilkington Brothers, se usó en cantidad de 1% en peso basado en el peso de la mezcla, y en la mezcla se incluía también 0,5% en peso, basado en el peso de la mezcla, de óxido de magnesio fundido, 8% de una solución acuosa de poliácido acrílico al 25% y 1% de ácido tartárico, y tras mezclar y dar forma y dejar curar, se determinó la dureza en vaso. El resultado fue 1,5%. En un ensayo comparativo, en el que se omitió el óxido de magnesio fundido, el resultado fue 5,0. En este ensayo la cifra de dureza es la profundidad de un ensayo de rayado, medido en décimas de mm, hecho por un instrumento George Fisher, siendo más dura la arena cuanto más baja la cifra. Así, este ejemplo muestra la mejora de dureza que se puede obtener cuando se usa óxido de magnesio fundido.

15

20

25

Ejemplo 25

Se repitió el método del Ejemplo 1, usando una mezcla de 95 partes de arena, 1 parte de vidrio de fluoroaluminosilicato, 0,5 partes de óxido de magnesio fundido en partículas, 1 parte de ácido tartárico, una solución de 0,5 partes de poliácido acrílico en 1,5 partes de agua, y opcionalmente 0,5 partes de ácido fosfórico.

30

13048

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Método para hacer un molde o macho de fundición, que comprende dar forma a una mezcla de un material refractario inerte en partículas y un aglutinante, y dejar curar la mezcla, donde el aglutinante comprende (a) un componente ácido soluble en agua que comprende un ácido carboxílico polímero, (b) un material reactivo inorgánico en partículas que puede reaccionar con el ácido carboxílico polímero, por lixiviación de iones, para formar un cemento, (c) agua en cantidad menor de 5% del peso total de la mezcla, y (d) al menos un modificador elegido de ácido tartárico, ácido fosfórico y óxido de magnesio fundido en partículas, estando presente el o cada modificador en cantidad de al menos 25% en peso, basado en el peso de ácido carboxílico polímero.

15

20

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde el ácido carboxílico polímero es un polímero de ácido acrílico.

25

3ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde el ácido carboxílico polímero es un homopolímero de ácido acrílico.

4ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde en el aglutinante se incluye ácido tartárico en cantidad de al menos 50% en peso, basado en el peso de poliácido carboxílico.

30
13048

5ª.- Método según la reivindicación 4ª, donde la

1 cantidad de ácido tartárico es 100 a 400%.

5 6ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, donde en el aglutinante se incluye ácido fosfórico en cantidad de al menos 33% en peso, basado en el peso de poliácido carboxílico.

7ª.- Método según la reivindicación 6ª, donde la cantidad de ácido fosfórico es 50 a 300%.

10 8ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde en el aglutinante se incluyen tanto ácido tartárico como ácido fosfórico.

9ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el material reactivo inorgánico en partículas comprende un vidrio de aluminosilicato.

15 10ª.- Método según la reivindicación 9ª, donde el vidrio comprende un vidrio de fluoroaluminosilicato.

20 11ª.- Método según la reivindicación 9ª o reivindicación 10ª, donde en el aglutinante se incluye óxido de magnesio fundido en partículas, en cantidad de 10 a 100%, basado en el peso de material reactivo inorgánico en partículas.

12ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la cantidad de agua es de 0,5 a 3%.

25 13ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la cantidad total de agua incluida en la mezcla es suficiente para producir una solución acuosa de ácido carboxílico polímero que contiene 15 a 35% de ácido carboxílico polímero.

14ª.- "METODO PARA HACER UN MOLDE O MACHO DE FUNDICION".

1

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 21.ABR.1973

P. A.

Alfredo de Elizabur
Por Poder

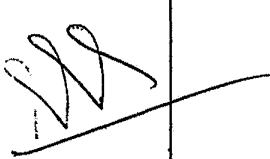


10

15

20

25



†3048

LBG.