

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 03.12.97.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 04.06.99 Bulletin 99/22.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : BUCHLER MANFRED — FR.

⑦② Inventeur(s) : BUCHLER MANFRED.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BREESE MAJEROWICZ.

⑤④ COMPOSITION FLUIDE CAPABLE DE PRODUIRE DU CARBONE BRILLANT AU COURS DE LA COULÉE DU
METAL ET SON PROCEDE DE PREPARATION.

⑤⑦ L'invention concerne un additif pour les sables de
moulage en fonderie permettant de générer du carbone
brillant, caractérisé en ce qu'il consiste en une composition
fluide comprenant au sein d'un support liquide des particu-
les d'au moins une substance, autre que la houille, capable
de produire du carbone brillant au cours de la coulée du mé-
tal. L'invention concerne également son procédé de prépa-
ration ainsi que son utilisation pour la fabrication d'une
composition pour moulage en fonderie.

FR 2 771 663 - A1



COMPOSITION FLUIDE CAPABLE DE PRODUIRE DU
CARBONE BRILLANT AU COURS DE LA COULÉE DU MÉTAL ET SON
PROCÉDÉ DE PRÉPARATION.

5

La présente invention concerne le domaine de la fonderie, et se rapporte plus particulièrement à une nouvelle composition de générateur de carbone brillant.

10

Les générateurs de carbone brillant sont des substances carbonées qui sont ajoutées au sable de moulage dans les fonderies pour dégager, au moment de la coulée, des matières volatiles de types hydrocarbures, dont le rôle est de créer une atmosphère réductrice dans l'enceinte du moule, et de former un dépôt de carbone d'apparence graphitique sur la surface des pièces, améliorant ainsi leur aspect.

15

20

Traditionnellement, la poudre de houille, finement broyée, est la substance la plus utilisée, avec une capacité de génération de carbone brillant de l'ordre de 8 à 10 % de son poids. D'autres substances, telles que les goudrons, les bitumes, certaines résines, ou des polymères tels que le polystyrène, sont utilisées souvent en mélange avec de la poudre de houille, pour augmenter la capacité de génération de carbone brillant.

25

30

La plupart des générateurs de carbone brillant sont utilisés sous forme d'une poudre finement divisée, dont la taille des grains est inférieure à 650 microns, avec plus de 50 % inférieur à 150 microns.

Mais ces poudres, organiques par nature, à forte teneur en poudre de houille, sont susceptibles d'auto-échauffement, d'explosion de poussières, de mottage dans les silos.

Afin d'éviter ces inconvénients, certains fabricants, dont la Demanderesse, ont cherché à remplacer les poudres par des liquides telles que des huiles bitumineuses. La pratique a montré que ces huiles ne pouvaient être incorporées au sable en quantité suffisante pour satisfaire au besoin de carbone brillant, car le sable devenait trop plastique, et le dégagement de fumées à la coulée était trop important. L'utilisation de ces huiles est donc restée limitée à quelques cas particuliers. D'autres fabricants ont essayé de commercialiser des suspensions de poudre de houille dans l'eau, mais ce produit s'est avéré trop onéreux, par rapport à la poudre de houille classique.

Certains fabricants ont contourné le problème du stockage des matériaux pulvérulents, en les mélangeant avec de la bentonite, qui est un autre composant habituel du sable de moulage en fonderie. Ces mélanges, qui ont conquis une part importante du marché européen, présentent un rapport générateurs de carbone brillant / Bentonite compris entre 5 et 0,2.

Mais l'influence favorable de tels mélanges sur les problèmes de sécurité au stockage ne devient perceptible que pour des teneurs en bentonite élevées et ces problèmes de sécurité ne sont pas vraiment réglés. Par ailleurs, ces mélanges sont moins souples à utiliser en fonderie car le ratio générateurs de carbone brillant / Bentonite est prédéfini, ce qui oblige souvent les fonderies à maintenir un petit stock de générateurs de carbone brillant séparé.

Les problèmes de toxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques générés par les générateurs de carbone brillant comme de la houille, justifie la recherche de nouveaux produits de remplacement ou

d'enrichissement, dont le choix est toutefois restreint du fait des critères sévères concernant le stockage de matière pulvérulente.

5 La présente invention vise précisément à offrir une solution aux problèmes énoncés ci-dessus. Ce but est atteint grâce à un additif pour les sables de moulage en fonderie permettant de générer du carbone brillant consistant en une composition fluide comprenant
10 au sein d'un support liquide des particules d'au moins une substance, autre que la houille, capable de produire du carbone brillant au cours de la coulée du métal.

15 Avantageusement, la teneur en support liquide dans la composition fluide de l'invention est inférieure à 60% en poids de ladite composition. Le support liquide est préférentiellement de l'eau mais peut être également choisi parmi les liquides organiques provenant de la distillation du pétrole ou de la houille
20 ou encore des dérivés liquides extraits de végétaux. On peut citer comme exemple, les solvants aromatiques, les acides gras, certains dérivés naphténiques ou terpéniques, ainsi que leur mélange, seul ou avec de l'eau. Dans les compositions de l'invention où le
25 support liquide est un mélange d'eau et d'au moins un liquide organique, l'eau représente avantageusement au moins 30 % du poids du support liquide et/ou au moins 5 % en poids de la composition fluide de l'invention.

30 Par composition fluide, on entend aussi bien des liquides, que des suspensions ou des pâtes, sensiblement homogènes au moins lors de leur emploi.

35 La teneur en particules d'une substance, autre que la houille, capable de produire du carbone

brillant dans la composition fluide de l'invention est comprise entre environ 85 et 5 % en poids de la composition. De préférence au moins 50 % en poids des particules dans la composition de l'invention présentent
5 une taille inférieure à environ 500 microns.

Toutes particules de substance connue pour leur capacité à produire du carbone brillant au cours de la coulée du métal dans le moule, utilisée dans l'art antérieur sous forme pulvérulente, sont utilisables dans
10 le cadre de la présente invention. On peut citer notamment les bitumes, la gilsonite, les résines coumarone-indène, l'albores, certaines polyoléfines ou les polymères qui en sont dérivés, les composés résineux obtenus par le traitement des résidus de fabrication du
15 bis-phénol A, etc....

Mais ces particules peuvent aussi être constituées de tout autre matière potentiellement intéressante mais présentant des inconvénients pour une application sous forme pulvérulente, notamment en raison
20 de caractéristiques physiques défavorables comme par exemple une mauvaise aptitude à être broyées, une humidité élevée, une propension au mottage ou à la ségrégation granulaire. Ces matières sont souvent des déchets issus de la production de polymères, lesquelles
25 sont aujourd'hui le plus souvent incinérées. A titre d'exemples de telles matières on peut citer les résidus de la fabrication en émulsion ou en suspension de polyoléfines ou de leurs copolymères, résidus souvent constitués de boues ou de fines humides, ou encore les
30 résidus de la sélection granulométrique de résines échangeuses d'ions.

L'invention concerne donc de façon générale l'utilisation au sein d'un support liquide de particules de composés résineux et plus particulièrement de
35 particules de polymère ou copolymère ou leur mélange

dont les chaînes macromoléculaires comportent à raison de 80 % au moins de leur poids, des atomes de carbone et d'hydrogène. Parmi ceux-ci, l'invention envisage préférentiellement ceux dont :

5 - La capacité de générer du carbone brillant est d'au moins 15 % en poids de leur poids, mesurée selon la méthode définie par l'industrie Allemande de la fonderie dans Bestimmung von glanzkohlenstoff - V. D. G. p. 85, October 1980.

10 - La teneur en matières volatiles est d'au moins 50 % mesurée selon la méthode ISO 562-1981 et lesdites matières volatiles se dégagent à 80 % au moins, entre 200°C et 500°C.

15 Des particules de substances capables de produire du carbone brillant préférées selon l'invention ont une teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques faible (benzo-A-pyrène < 50ppm) et une teneur en soufre inférieure à 3 %.

20 La composition fluide selon l'invention peut en outre comporter une quantité adéquate d'un ou plusieurs agents de tenue en suspension, de rhéologie ou de surface pour éviter la décantation des particules ou la séparation de phases liquides. Parmi ceux-ci, on peut
25 citer les argiles, les bentones, les tensio-actifs et les polysaccharides.

30 La composition fluide de l'invention peut également comprendre un ou plusieurs additifs connus pour leurs effets favorables dans le sable de moulage, pour en améliorer par exemple la fluidité, la cohésion ou le serrage. Il peut s'agir par exemple d'huiles saponifiées, d'acides gras ou de leurs esters saponifiés ou non, de glycols, de graphite, ou d'additifs agissant sur l'activation de la bentonite comme certaines bases.

La composition fluide selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs additifs connus pour leur effet anti-gel comme les éthylènes glycols, ou leur effet antibactérien comme le formol.

5

Bien que l'un des buts de la présente invention soit de supprimer pour des raisons de santé au poste de travail, l'utilisation de la houille en tant que générateur de carbone brillant, il peut s'avérer utile, pour des raisons techniques, économiques ou de disponiblité de matière première, d'incorporer dans la composition fluide de l'invention de la poudre de houille dont la taille des particules est avantageusement inférieure à 600 microns. Dans ce cas, la teneur en poids de la poudre de houille dans ladite composition sera de préférence inférieure à 50 %.

10

15

Selon un mode de réalisation avantageux de la composition fluide de l'invention, celle-ci comprend jusqu'à environ 50 % et de préférence 30 % de son poids, d'une poudre minérale poreuse comme par exemple :

20

- le coke, dont 80 % en poids sera constitué par des particules dont la taille est inférieure à environ 500 microns, et de préférence dont 70 % en poids sera constitué par des particules dont la taille est inférieure à 200 microns,

25

- un matériau granulaire siliceux ou silico-alumineux poreux dont la taille des particules est inférieure à 600 microns.

30

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'une composition fluide selon l'invention consistant à incorporer dans le support liquide des particules d'au moins une substance, autre que la houille, capable de produire du carbone brillant, soit

35

sous forme de particules fines dont la taille est inférieure à 500 microns à raison de 50 % de leur poids, sèches ou humides, soit par broyage en phase humide avec ledit support liquide. Le support liquide et les
5 particules utilisés dans ce procédé sont conformes à ceux décrits précédemment dans la composition fluide de l'invention.

L'invention concerne encore l'utilisation de particules d'une substance, autre que la houille, capable de produire du carbone brillant au cours de la
10 coulée de métal dans le moule, pour la préparation d'une composition fluide constituant un additif pour les sables de moulage en fonderie.

Lesdites particules sont du type défini
15 précédemment dans la composition fluide de l'invention.

L'invention concerne enfin l'utilisation d'un additif défini précédemment pour la préparation d'une composition pour moulage en fonderie, ainsi qu'une
20 composition pour moulage en fonderie à base de sable comprenant un tel additif et son procédé de préparation. Un procédé de préparation d'une composition pour moulage en fonderie consiste à mélanger au sable de fonderie, provenant par exemple du retour après décochage, une
25 quantité d'au moins 0,05 % en poids d'un additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un pré-mélange avec d'autre matières.

30 D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture des exemples qui suivent concernant la préparation et l'utilisation de la composition fluide de l'invention en fonderie.

L'exemple qui suit concerne les essais d'utilisation, en tant que générateur de carbone brillant en fonderie, des fines de sélection granulométrique issues en tant que déchets de la fabrication de copolymère styrène-di-vinyl-benzène (S-DVB) pour résines échangeuses d'ions.

Ces fines ont tout d'abord été utilisées sous forme pulvérisante conformément à la méthode de l'art antérieur, en les mélangeant avec de la poussière de houille, à raison de 30 % de fines de S-DVB pour 70 % de poussière de houille. On constate en vidant ce mélange sur un plateau et en tapotant légèrement le plateau que les grains de fines S-DVB se séparent nettement des grains de houille, et donc que le mélange devient très facilement hétérogène, ce qui empêche son utilisation en fonderie.

Le mélange ci-dessus a donc été incorporé dans un liquide puis la composition fluide obtenue a été utilisée dans un moule de fonderie :

- a) Fabrication d'un pré-gel par mélange de :
- 97 g d'eau,
 - 0,14 g de Rhodadol 23 commercialisé par la Société Rhône-Poulenc,
 - 2,29 g de Empilan NP6 commercialisé par la Société ALBRIGHT-WILSON,
 - 0,57 DE Empicol ESB 3M commercialisé par la Société ALBRIGHT-WILSON.
- b) Fabrication de la composition fluide par mélange de :
- 30 g de poussière de houille,
 - 35 g de fines S-DVB,
 - 35 g de pré-gel de l'étape (a) ci-dessus.

Le mélange obtenu est d'apparence fluide et homogène et le reste pendant plus de trois semaines, jusqu'à son utilisation décrite ci-dessous.

5 c) Fabrication d'un moule de fonderie de composition suivante en poids :

- 100 parties de sable siliceux de granulométrie 55 AFS,

- 7 parties de bentonite calcique activée,

10 l'étape (b) ci-dessus,

- 2 parties d'eau.

On coule alors la fonte liquide dans le moule. Après refroidissement on constate une belle peau de pièce sans défaut et bien décapée.

15

REVENDICATIONS

1) Additif pour les sables de moulage en
fonderie permettant de générer du carbone brillant,
5 caractérisé en ce qu'il consiste en une composition
fluide comprenant au sein d'un support liquide des
particules d'au moins une substance, autre que la
houille, capable de produire du carbone brillant au
cours de la coulée du métal.

10

2) Additif selon la revendication 1,
caratérisé en ce que la teneur en support liquide dans
la composition fluide de l'invention est inférieure à 60
% en poids de ladite composition.

15

3) Additif selon l'une des revendications 1
ou 2, caractérisé en ce que le support liquide est
choisi parmi l'eau et les liquides organiques ou leur
mélange.

20

4) Additif selon la revendication 3,
caractérisé en ce que le support liquide est un mélange
d'eau et d'au moins un liquide organique, où l'eau
représente au moins 30 % du poids du support liquide
et/ou au moins 5 % en poids de la composition fluide.

25

5) Additif selon l'une quelconque des
revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la teneur en
particules de substance, autre que la houille, capable
de produire du carbone brillant est comprise entre
30 environ 85 et 5 % en poids de ladite composition.

30

6) Additif selon l'une quelconque des
revendications 1 à 5, caractérisé en ce que au moins
35 50 % en poids des particules de substance, autre que la

35

houille, capable de produire du carbone brillant, présentent une taille inférieure à environ 500 microns.

5 7) Additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les particules de substance, autre que la houille, capable de produire du carbone brillant sont des particules d'un composés résineux comme des particules de polymère ou copolymère ou leur mélange dont les chaînes
10 macromoléculaires comportent à raison de 80 % au moins de leur poids, des atomes de carbone et d'hydrogène.

15 8) Additif selon la revendication 7, caractérisé en ce que les particules de substance, autre que la houille, capable de produire du carbone brillant sont constituées de polyoléfines ou de leurs copolymères ou de copolymères dérivés.

20 9) Additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les particules de substance, autre que la houille, capable de produire du carbone brillant, ont une capacité à générer du carbone brillant d'au moins 15 % en poids de leur poids mesurée selon la méthode définie par
25 l'industrie Allemande de la fonderie dans Bestimmung von glanzkohlenstoff - V. D. G. p. 85, October 1980.

30 10) Additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les particules de substance, autre que la houille, capable de produire du carbone brillant ont une teneur en matières volatiles d'au moins 50 % mesurée selon la méthode ISO 562-1981 et lesdites matières volatiles se dégagent à 80 % au moins, entre 200°C et 500°C.

11) Additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les particules de substance, autre que la houille, capable de produire du carbone brillant ont une teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques faible et une teneur en soufre inférieure à 3 %.

12) Additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la composition fluide comprend en outre une quantité adéquate d'un ou plusieurs agents de tenue en suspension, de rhéologie ou de surface pour éviter la décantation des particules ou la séparation de phases liquides.

13) Additif selon la revendication 12, caractérisé en ce que lesdits agents sont choisis parmi les argiles, les bentones, les tensio-actifs et les polysaccharides.

14) Additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la composition fluide comprend en outre une quantité adéquate d'un ou plusieurs agents additifs connus pour leur effet anti-gel ou leur effet antibactérien.

15) Additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la composition fluide comprend en outre de 1 à 50 % en poids de poussière de houille dont la taille des particules est inférieure à 600 microns.

16) Additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la composition fluide comprend jusqu'à environ 50 % en

poids d'une poudre de coke, dont 80 % en poids est constitué par des particules dont la taille est inférieure à environ 600 microns.

5 17) Additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la composition fluide comprend jusqu'à environ 30 % en poids d'un matériau granulaire siliceux ou silico-alumineux poreux dont la taille des particules est
10 inférieure à 600 microns.

 18) Procédé de préparation d'un additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que l'on incorpore dans un support
15 liquide des particules d'au moins une substance, autre que la houille, capable de produire du carbone brillant, soit sous forme de particules fines dont la taille est inférieure à 500 microns à raison de 50 % de leur poids, sèches ou humides, soit par broyage en phase humide avec
20 ledit support liquide. Le support liquide et les particules utilisés dans ce procédé sont conformes à ceux décrits précédemment dans la composition fluide de l'invention.

25 19) Utilisation de particules d'une substance, autre que la houille, capable de produire du carbone brillant au cours de la coulée de métal dans le moule, pour la préparation d'une composition fluide constituant un additif pour les sables de moulage en
30 fonderie.

 20) Utilisation d'un additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 pour la préparation d'une composition pour moulage en fonderie.

35

21) Composition pour moulage en fonderie à base de sable comprenant un additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.

5 22) Procédé de préparation d'une composition pour moulage en fonderie, caractérisé en ce que l'on mélange au sable de fonderie une quantité d'au moins 0,05 % en poids d'un additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, soit directement, soit par
10 l'intermédiaire d'un pré-mélange avec d'autre matières.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 550666
FR 9715239

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 3 666 706 A (HESPERIS WINFRIED) 30 mai 1972 * abrégé * * colonne 2, ligne 49 - colonne 3, ligne 23 * * revendications *	1-22
X	EP 0 549 547 A (LAVIOSA CHIMICA MINERARIA S P) 30 juin 1993 * page 3, ligne 54 - page 5, ligne 49 * * tableaux 1,2 * * revendications *	1-22
X	DE 21 58 947 A (REICHOLD CHEMIE AG) 15 juin 1972 * page 8, ligne 1 - page 9, ligne 5 * * tableau II *	1-22
X	DE 38 41 473 A (HEINZE GERALD) 13 juin 1990 * le document en entier *	1-22
E	DE 196 43 514 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 23 avril 1998 * le document en entier *	1-22
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8311 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 83-26363K XP002074961 & JP 58 020 344 A (KAO CORP) * abrégé *	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		B22C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
21 août 1998		Riba Vilanova, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		