

**PCT** ORGANACION MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL  
Oficina Internacional  
SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACION  
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)



<p>(51) Clasificación Internacional de Patentes<sup>6</sup> : <b>C04B 35/18, 38/08, B22C 1/02</b></p> <p>(21) Solicitud internacional: PCT/ES97/00314</p> <p>(22) Fecha de la presentación internacional: 26 de Diciembre de 1997 (26.12.97)</p> <p>(30) Datos relativos a la prioridad:</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;">P 9602752</td> <td style="width: 40%;">27 de Diciembre de 1996 (27.12.96)</td> <td style="width: 30%;">ES</td> </tr> <tr> <td>P 9702667</td> <td>22 de Diciembre de 1997 (22.12.97)</td> <td>ES</td> </tr> </table> <p>(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): IBERIA ASHLAND CHEMICAL, S.A. [ES/ES]; Muelle Tomás de Olabarri, 4-3º, E-48930 Las Arenas-Guecho (ES).</p> <p>(72) Inventor; e</p> <p>(75) Inventor/solicitante (sólo US): PRAT URREIZTIETA, Jaime [ES/ES]; Muelle Tomás de Olabarri, 4-3º, E-48930 Las Arenas-Guecho (ES).</p> <p>(74) Mandatario: CARPINTERO LÓPEZ, Francisco; Herrero &amp; Asociados, S.L., Alcalá, 21, E-28014 Madrid (ES).</p>	P 9602752	27 de Diciembre de 1996 (27.12.96)	ES	P 9702667	22 de Diciembre de 1997 (22.12.97)	ES	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Número de publicación internacional: <b>WO 98/29353</b></p> <p>(43) Fecha de publicación internacional: 9 de Julio de 1998 (09.07.98)</p> <p>(81) Estados designados: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, Patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Patente europea (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), Patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Publicada</b> <i>Con informe de búsqueda internacional.</i></p>
P 9602752	27 de Diciembre de 1996 (27.12.96)	ES						
P 9702667	22 de Diciembre de 1997 (22.12.97)	ES						
<p>(54) Title: MOLDING SAND APPROPRIATE FOR THE FABRICATION OF CORES AND MOLDS</p> <p>(54) Título: ARENA DE MOLDEO ADECUADA PARA FABRICAR MACHOS Y MOLDES DE FUNDICION</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The molding sand comprises hollow microspheres of aluminium silicate, preferably with a content of alumina comprised between 15 and 45 % by weight, a wall thickness comprised between 3 and 10 % of the particle diameter and a particle size comprised between 10 and 350 <math>\mu\text{m}</math>. These sands are useful for the fabrication of low density cores with good characteristics of veining and penetration, while keeping the mechanical properties of the core obtained. Said cores are used in the fabrication of molded parts.</p> <p>(57) Resumen</p> <p>La arena de moldeo comprende microesferas huecas de silicato de aluminio, preferentemente con un contenido en alúmina comprendido entre 15 y 45 % en peso, un grosor de pared comprendido entre 3 y 10 % del diámetro de la partícula y un tamaño de partícula comprendido entre 10 y 350 <math>\mu\text{m}</math>. Estas arenas son útiles para fabricar machos de baja densidad con buenas características de "veining" y penetración, manteniendo además las propiedades mecánicas del macho obtenido. Estos machos son útiles en la fabricación de piezas de fundición.</p>								

#### **UNICAMENTE PARA INFORMACION**

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

<b>AL</b>	Albania	<b>ES</b>	España	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Eslovenia
<b>AM</b>	Armenia	<b>FI</b>	Finlandia	<b>LT</b>	Lituania	<b>SK</b>	Eslovaquia
<b>AT</b>	Austria	<b>FR</b>	Francia	<b>LU</b>	Luxemburgo	<b>SN</b>	Senegal
<b>AU</b>	Australia	<b>GA</b>	Gabón	<b>LV</b>	Letonia	<b>SZ</b>	Swazilandia
<b>AZ</b>	Azerbaiyán	<b>GB</b>	Reino Unido	<b>MC</b>	Mónaco	<b>TD</b>	Chad
<b>BA</b>	Bosnia y Herzegovina	<b>GE</b>	Georgia	<b>MD</b>	República de Moldova	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbados	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagascar	<b>TJ</b>	Tayikistán
<b>BE</b>	Bélgica	<b>GN</b>	Guinea	<b>MK</b>	ExRepública Yugoslava de Macedonia	<b>TM</b>	Turkmenistán
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Grecia	<b>ML</b>	Malí	<b>TR</b>	Turquía
<b>BG</b>	Bulgaria	<b>HU</b>	Hungría	<b>MN</b>	Mongolia	<b>TT</b>	Trinidad y Tabago
<b>BJ</b>	Benín	<b>IE</b>	Irlanda	<b>MR</b>	Mauritania	<b>UA</b>	Ucrania
<b>BR</b>	Brasil	<b>IL</b>	Israel	<b>MW</b>	Malawi	<b>UG</b>	Uganda
<b>BY</b>	Belarús	<b>IS</b>	Islandia	<b>MX</b>	México	<b>US</b>	Estados Unidos de América
<b>CA</b>	Canadá	<b>IT</b>	Italia	<b>NE</b>	Níger	<b>UZ</b>	Uzbekistán
<b>CF</b>	República Centroafricana	<b>JP</b>	Japón	<b>NL</b>	Países Bajos	<b>VN</b>	Viet Nam
<b>CG</b>	Congo	<b>KE</b>	Kenya	<b>NO</b>	Noruega	<b>YU</b>	Yugoslavia
<b>CH</b>	Suiza	<b>KG</b>	Kirguistán	<b>NZ</b>	Nueva Zelanda	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	República Popular Democrática de Corea	<b>PL</b>	Polonia		
<b>CM</b>	Camerún	<b>KR</b>	República de Corea	<b>PT</b>	Portugal		
<b>CN</b>	China	<b>KZ</b>	Kazakstán	<b>RO</b>	Rumania		
<b>CU</b>	Cuba	<b>LC</b>	Santa Lucía	<b>RU</b>	Federación de Rusia		
<b>CZ</b>	República Checa	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SD</b>	Sudán		
<b>DE</b>	Alemania	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SE</b>	Suecia		
<b>DK</b>	Dinamarca	<b>LR</b>	Liberia	<b>SG</b>	Singapur		

- 1 -

## **ARENA DE MOLDEO ADECUADA PARA FABRICAR MACHOS Y MOLDES DE FUNDICIÓN**

### **CAMPO DE LA INVENCIÓN**

5

Esta invención se relaciona con la fabricación de piezas de fundición y, en particular, se refiere a una arena de moldeo para fundición, adecuada para fabricar machos y moldes de función, que comprende microesferas huecas de silicato de aluminio.

### **ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

Las piezas de fundición obtenidas utilizando machos fabricados con arenas de moldeo presentan generalmente una serie de defectos en su forma por lo que es necesario someterlas a un mecanizado posterior para obtener una pieza dimensionalmente correcta. Estos defectos se producen debido al calentamiento que sufre el macho debido al efecto del metal fundido que se vierte sobre él, lo que provoca su expansión y, consecuentemente, la aparición de grietas en su superficie. El metal fundido penetra en el interior de estas grietas formándose así una especie de tabiques o laminillas en la superficie de la pieza obtenida. Este efecto no deseado se conoce con el nombre de "veining" o "cola de rata".

Actualmente los machos se fabrican utilizando arenas de moldeo y resinas curadas por gas o en caliente, o resinas autografiantes, junto con unos aditivos destinados a mejorar las características de la pieza obtenida.

Para evitar la formación del "veining", se conocen y usan una serie de técnicas, tales como por ejemplo:

35

- Utilización como aditivo de óxido de hierro

- 2 -

Los óxidos de hierro utilizados como aditivos están destinados a minimizar los problemas creados por la expansión de la sílice contenida en las arenas, utilizándose para ello óxidos de hierro rojo, negro, amarillo u óxidos de hierro de Sierra Leona que se incorporan a la mezcla en porcentajes que varían entre el 1 y el 3%. Estos óxidos actúan como factor de formación de feyalita, de tal manera que, durante la formación de la grieta minimizando así el "veining". No obstante, esta técnica, además de no eliminar el "veining" en algunos casos, presenta como inconveniente que el óxido de hierro reduce la resistencia mecánica del macho y, además, la formación de feyalita aumenta la tendencia a la penetración provocando que la superficie exterior de la pieza obtenida presente irregularidades que deben ser tratadas posteriormente.

- Utilización como aditivo de harinas de madera y polvo de carbón

Según esta técnica se añaden a la arena de moldeo polvos de harina de madera o hulla en proporciones que varían entre el 1 y el 3%. Estas harinas se queman durante la fusión dejando así huevos libres distribuidos por todo el volumen del macho que permiten que la expansión de la sílice se produzca en esos huecos sin necesidad de aumentar su tamaño externo, evitando, consecuentemente, la aparición de las grietas que provocan el "veining". La principal desventaja de esta técnica es que, al quemarse las harinas, se produce una gran cantidad de gas que, al difundirse, puede dar lugar a problemas dimensionales en las piezas obtenidas. Asimismo, con este tipo de aditivos se produce una reducción en la resistencia mecánica de los machos.

- Utilización como aditivo de óxido de titanio

- 3 -

Esta nueva técnica descrita en la patente norteamericana nº US 4.735.973, se basa en la utilización de aditivos de óxido de titanio, estando el aditivo presente en un porcentaje que varía entre el 0,5 y el 5% del total de la arena y conteniendo este aditivo entre 15 y 95% de óxido de titanio. Con esta técnica se reduce la expansión térmica, evitando, en consecuencia, el "veining", se mantiene la resistencia mecánica de los machos y no se produce un aumento de la evolución del gas. El inconveniente de esta técnica radica en que los machos obtenidos presentan una cierta tendencia a la penetración, siendo necesaria la aplicación de pinturas u otros tratamientos sobre la superficie de los machos obtenidos antes de proceder a la fusión de la pieza.

15 - Utilización de arenas naturales de baja expansión

Esta nueva técnica utilizada, para la formación del macho, arenas especiales del tipo de sílice redonda o subangular, arenas de cromita, arenas circonio y arenas de olivina que, debido a sus diferentes grados de expansión térmica, dan lugar a la reducción de "veining" e incluso a la eliminación total de éste. El inconveniente fundamental de esta técnica es el alto coste de este tipo de arenas con el consiguiente aumento del coste de obtención de los machos.

- Utilización de arenas electrofundidas de baja expansión

30 Según esta técnica la arena de sílice utilizada habitualmente para la fabricación de machos se funde en hornos eléctricos hasta conseguir una especie de pasta sin capacidad de expansión. Posteriormente, la pasta obtenida se muele hasta conseguir un polvo de arena que se mezcla, 35 aproximadamente al 50%, con arena de sílice. De esta manera

- 4 -

se evita la expansión del macho, ya que el polvo obtenido a partir de la pasta de sílice no presenta capacidad de expansión y, consecuentemente, no se producen grietas ni el correspondiente veining. El inconveniente fundamental de esta 5 técnica es la mayor complejidad del proceso productivo que encarece el coste final de obtención de los machos.

Como puede apreciarse, las técnicas habitualmente usadas para evitar la formación del "veining" consisten bien 10 en el empleo de aditivos (óxido de hierro, óxido de titanio, harinas de madera y polvo de carbón) o bien en el empleo de unas arenas especiales (arenas naturales de baja expansión o arenas electrofundidas de baja expansión).

15 Ahora se ha encontrado que es posible mejorar la calidad de las piezas de función utilizando unos machos o moldes fabricados con unas arenas de moldeo que comprenden microesferas huecas de silicato de aluminio.

20 Por consiguiente, un objeto de esta invención lo constituye una arena de moldeo para fundición que comprende microesferas huecas de silicato de aluminio.

Un objeto adicional de esta invención lo 25 constituye un procedimiento para la fabricación de machos o moldes de fundición que comprende el empleo de la arena de moldeo arriba mencionada. Los machos y moldes resultantes también constituyen un objeto de esta invención.

30 Otro objeto adicional de esta invención lo constituye un procedimiento para la fabricación de piezas de fundición que comprende el empleo de los machos o moldes arriba mencionados. Las piezas de fundición resultantes también constituyen un objeto de esta invención.

35

**COMPENDIO DE LA INVENCION**

La invención proporciona una arena de moldeo para fundición que comprende microesferas huecas de silicato de aluminio en una cantidad comprendida entre el 1 y el 30% en peso respecto al total de la arena de moldeo.

La arena de moldeo objeto de esta invención es adecuada para fabricar machos y moldes de fundición que, a su vez, se pueden utilizar en la fabricación de piezas de fundición.

El empleo de las microesferas huecas de silicato de aluminio evita la aparición de grietas durante la expansión del macho, pero sin aumentar la evolución del gas, y manteniendo las propiedades mecánicas del macho obtenido. Durante el fundido de la pieza, la expansión de la sílice presente en la arena de moldeo no provoca un aumento del macho sino que la expansión queda absorbida por los espacios interiores de las microesferas huecas, con lo que se evita completamente la aparición de grietas en la superficie del macho y, consecuentemente, el "veining".

Con la arena de moldeo de la invención se obtienen machos o moldes de menor densidad, con lo que se reduce la evolución del gas, pero sin que por ello disminuya su resistencia mecánica. Asimismo, se reduce la penetración de la pieza obtenida debido a que las microesferas huecas de silicato de aluminio tapan los espacios intergranulares del macho produciendo un efecto similar al de la pintura, con lo que se mejora la superficie de la pieza obtenida. Por tanto, la calidad de la pieza de fundición resultante se mejora debido a la reducción de los defectos provocados por la expansión del macho y la evolución del gas.

- 6 -

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 representa un gráfico de barras en el que se observa el efecto "veining" para distintas técnicas de conformación de machos, correspondiendo la posición 04 a la técnica basada en la utilización de una arena de moldeo de la invención que contiene un 10% en peso de microesferas huecas de silicato de aluminio.

La Figura 2 representa un gráfico de barras en el que se observa la resistencia mecánica obtenida según las distintas técnicas de fabricación de machos, correspondiendo la posición 04 a la técnica basada en la utilización de una arena de moldeo de la invención que contiene un 10% en peso de microesferas huecas de silicato de aluminio.

La Figura 3 representa un gráfico de barras en el que se observa la densidad de los machos obtenidos según las distintas técnicas de fabricación.

La Figura 4 representa un gráfico comparativo del "veining" y penetración obtenidos con arenas de moldeo que contienen microesferas huecas de silicato de aluminio (Invención) y con arenas de moldeo que contienen óxido de titanio según la patente US 4.735.973.

La Figura 5 representa un gráfico de barras en el que se observa la resistencia a la tracción de machos obtenidos con arenas de moldeo de esta invención que contienen distintos porcentajes de microesferas huecas de silicato de aluminio, representándose las curvas correspondientes a la resistencia a la tracción a la salida de la caja, después de 24 horas y con una humedad relativa del 100%.

35

**DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN**

La invención proporciona una arena de moldeo para fundición que comprende microesferas huecas de silicato de aluminio en una cantidad comprendida entre el 1 y el 30% en peso respecto al total de la arena, preferentemente entre el 5 y el 25%, y más preferentemente, entre el 10 y el 20% en peso.

10 Ensayos previos dirigidos a evitar la formación del "veining" en la superficie de piezas de fundición pusieron de manifiesto la posibilidad de usar microesferas huecas de silicato de aluminio como aditivo para arenas de moldeo destinadas a fabricar machos y moldes de fundición.

15 Ensayos posteriores permitieron comprobar que se obtienen buenos resultados cuando las microesferas huecas de silicato de aluminio utilizadas tienen un contenido en alúmina comprendido entre el 15 y el 45% en peso, basado en el peso de las microesferas huecas de silicato de aluminio, preferentemente entre el 20 y el 35% en peso.

Para su empleo en esta invención puede utilizarse todo tipo de microesferas huecas de silicato de aluminio, 25 preferentemente, aquellas que cumplen las características antes mencionadas tales como las comercializadas por The PQ Corporation bajo la marca comercial Extendospheres, y las comercializadas por Microfine Minerals Limited bajo la marca comercial Metaspheres 50. En la Tabla 1 se indican las 30 principales características de las distintas microesferas usadas en las pruebas realizadas.

En contra de lo que cabría esperarse, ha resultado sorprendente comprobar que las microesferas huecas de 35 silicato de aluminio de mayor calidad, entendiendo por ello

- 8 -

aquellas microesferas con un contenido en alúmina relativamente alto, típicamente entre el 35 y el 45% en peso, proporcionan peores resultados que cuando se utilizan microesferas huecas de silicato de aluminio de menor calidad,  
5 es decir, con un contenido en alúmina inferior al 35% en peso.

Los ensayos realizados con distintas microesferas huecas de silicato de aluminio, incorporadas en distintas proporciones a la arena de moldeo, han puesto de manifiesto que, sorprendentemente, las microesferas con un bajo contenido en alúmina (25-33%) proporcionan, en general, los mejores resultados en cuanto el "veining" y la penetración, a la vez que se mantienen las propiedades mecánicas del macho  
10 obtenido, observándose además que un aumento en el porcentaje de alúmina en las microesferas no implica una mejora en los resultados de dichos efectos ("veining" y penetración) sino que, en ocasiones, ocurría lo contrario [véase la Tabla 5 (Ejemplo 5)].  
20

Además, las investigaciones realizadas ponen de manifiesto que los mejores resultados en cuanto al "veining" y la penetración no dependen únicamente del contenido en alúmina sino que también influyen otros factores tales como  
25 el tamaño de las microesferas y el grosor (o espesor) de la pared de las mismas. En particular, se ha observado que resultan adecuadas las microesferas huecas de silicato de aluminio con un grosor de pared comprendido entre el 3 y el 10% del diámetro de la microesfera y un tamaño de partícula  
30 comprendido entre 10 y 350 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ).

Como se aprecia en la Tabla 4 (Ejemplo 4), las microesferas que proporcionan los mejores resultados son las identificadas como Metaspheres 50 y Extendospheres SG ya que  
35 presentan una resistencia a la compresión de 189,37

- 9 -

kg/cm<sup>2</sup> (2.700 psi) con un contenido de alúmina comprendido entre el 25 y el 30% en peso, un grosor de pared del 5% respecto al diámetro de la partícula (Extendospheres SG) y del 3 al 7% respecto al diámetro de la partícula (Metaspheres 5 50), y un tamaño de partícula medio de 150  $\mu\text{m}$  (Extendospheres SG) y entre 10 y 250  $\mu\text{m}$  (Metaspheres 50).

La arena de moldeo de la invención también puede contener otros componentes convencionales, tales como 10 agregados de fundición, ligantes y otros componentes opcionales utilizados en este sector de la técnica.

La invención también proporciona un procedimiento para fabricar un macho o molde de fundición mediante un 15 proceso en frío que comprende:

- (A) introducir la arena de moldeo objeto de esta invención en un molde para formar un macho o molde no curado;
- (B) poner en contacto dicho macho o molde no curado de la etapa (A) con un catalizador de curado gaseoso;
- (C) dejar curar dicho macho o molde no curado resultante de la etapa B) hasta que dicho macho o molde es manipulable; y
- (D) separar dicho macho o molde del molde.

En otra realización, la invención también proporciona un procedimiento para fabricar piezas de fundición que comprende:

- (A) insertar el macho o molde fabricado a partir

- 10 -

de la arena de moldeo objeto de esta invención en un dispositivo de fundición;

5 (B) verter el metal, en estado líquido, en dicho dispositivo de fundición;

(C) dejar enfriar y solidificar el metal vertido en el dispositivo de fundición; y

10 (D) separar la pieza de metal fundido del dispositivo de fundición.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. En la Tabla 1 se indican las principales 15 características de las microesferas huecas de silicato de aluminio utilizadas en la realización de estos ejemplos.

20

25

30

35

Tabla 1

## Características de diversas microesferas huecas de silicato de aluminio

Producto	Contenido en alúmina (%)	Grosor de la pared	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Resistencia a la compresión ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	Punto de reglandecimiento ( $^{\circ}\text{C}$ )
Extendspheres SLG	43, 3	= 10% Ø	10-300	562, 48	1.800
Extendspheres SL180	43, 3	= 10% Ø	10-180	562, 48	1.800
Extendspheres SL150	43, 3	= 10% Ø	10-150	562, 48	1.800
Extendspheres SG	25-30	= 10% (radio)	10-300 (media 130)	189, 37	1.200-1.350
Extendspheres XEG	25-30	= 10% (radio)	10-350 (media 162)	189, 37	1.200-1.350
Extendspheres XOL200	15		100 (media)	7, 03	1.000
Metaspheres 50	26-33	3-7% Ø	10-250	196, 8-1.968, 1	1.200-1.350

Extendspheres es una marca registrada de The Pq Corporation  
 Metaspheres es una marca registrada de Microfine Minerals Ltd.

- 12 -

### EJEMPLO 1

#### Evaluación del empleo de microesferas huecas de silicato de aluminio como aditivo de arenas de moldeo

5

Para evaluar el posible empleo de microesferas huecas de silicato de aluminio como aditivo para arenas de moldeo destinadas a fabricar machos de fundición, se conformaron, por una parte, unos machos usando distintas 10 resinas y aditivos convencionales y, por otra parte, otros machos a partir de una arena de moldeo a la que se la habían añadido microesferas huecas de silicato de aluminio, evaluándose posteriormente el "veining" y la resistencia a la tracción de los machos obtenidos. Las técnicas utilizadas 15 para la fabricación de los distintos machos eran las convencionales para cada caso.

Los elementos distintivos de las diferentes mezclas usadas para la fabricación de los machos se resumen 20 más abajo (Tabla 2). En todos los casos se utilizó un 2% de resina. El catalizador utilizado en las preparaciones 02 y 03 es SO<sub>2</sub> (gas) mientras que en el resto de las preparaciones el catalizador utilizado es dimetiletilamina (DMEA) gaseoso.

25

**Tabla 2**

#### **Mezclas de partida**

30

Preparación	Resina	Arena de moldeo
01	Fenólica uretano	Arena de sílice (*)
02	Epoxi acrílica	Arena de sílice (*)
03	Acrílica	Arena de sílice (*)

35

- 13 -

Tabla 2 (cont.)

Preparación	Resina	Arena de moldeo
5	04 Fenólica uretano	Arena de sílice (*) + 10% Microesferas huecas de silicato de aluminio (Invención)
10	05 Fenólica uretano	Arena recuperada furánica
15	06 Fenólica uretano	70/30 Arena de sílice (*)/Cromita
20	07 Fenólica uretano	50/50 Arena de sílice (*)/Cromita
	08 Fenólica uretano	Arena de sílice (*) + 2% BR-022
	09 Fenólica uretano	Arena de sílice (*) + 2% Hulla
	10 Fenólica uretano	Chamota
	11 Fenólica uretano	50/50 Sílice electrofundida
	12 Fenólica uretano	Olivino tratado
	13 Fenólica uretano	Arena recuperada térmicamente
	14 Fenólica uretano	Arena de sílice (*) + 10% Veinseal 14000

(\*): Arena de sílice AFA=50 tipo redondo, %Si>97%

Una vez preparada la pieza se evalúan los resultados, dando el valor "10" al valor máximo de "veining" y el valor "0" al valor mínimo de "veining". Además del "veining" se evaluó la resistencia a la tracción.

En las Figuras 1 y 2 se representan unos gráficos de barras que muestran el efecto "veining" y la resistencia a la tracción de los machos obtenidos. En la posición 04 se representan las propiedades obtenidas con el macho obtenido a partir de una arena de moldeo que contiene microesferas de silicato de aluminio en un porcentaje de 10%, pudiendo observarse la ausencia total del efecto "veining" y unas buenas propiedades de resistencia mecánica.

- 14 -

### EJEMPLO 2

#### Densidad de distintos machos

5 Se ha determinado la densidad de distintos machos obtenidos según distintas técnicas de fabricación, incluyendo, a efectos comparativos, un macho fabricado a partir de una arena de moldeo que contiene microesferas huecas de silicato de aluminio objeto de esta invención. Los 10 machos cuya densidad se ha evaluado se prepararon usando las arenas y aditivos que se relacionan a continuación:

- [1]: Aditivos de óxido de titanio [US 4.735.973] (Veinseal).
- [2]: Microesferas huecas de silicato de aluminio (Invención).
- 15 [3]: Sílice redonda.
- [4]: Sílice sub-angular.
- [5]: 70/30 Sílice redonda/Cromita.
- [6]: 90/10 Sílice/Aditivo de óxido de titanio [US 4.735.973] (Veinseal).
- 20 [7]: 90/10 Sílice/Microesferas huecas de silicato de aluminio (Invención).

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3, donde se puede apreciar que los machos fabricados a partir 25 de arenas de moldeo que contienen microesferas huecas de silicato de aluminio tienen una densidad muy reducida respecto a la de los otros machos, densidad que permite reducir la evolución del gas y la penetración en la pieza obtenida.

30

### EJEMPLO 3

#### Ejemplo comparativo

35 Se han preparado unos machos a partir de unas

- 15 -

arenas de moldeo que contenían distintas cantidades (0, 5%, 10% y 20%) de un aditivo seleccionado entre:

(i) microesferas huecas de silicato de aluminio,  
5 y

(ii) aditivos de óxido de titanio según la patente  
norteamericana US 4.735.973 (Veinseal), y se  
ha evaluado la incidencia de las mismas tanto  
10 en el "veining" como en la penetración.

Los machos se prepararon mezclando la arena (C-55) con 0,5%, 10% ó 20% en peso del aditivo en cuestión, y a las mezclas resultantes se les añadieron las resinas adecuadas,  
15 se conformaron y curaron.

Una vez elaboradas las distintas piezas, se evaluaron los resultados, dando el valor "10" al valor máximo de "veining" y penetración y el valor "0" al valor mínimo de  
20 "veining" y penetración. Para determinar la penetración del metal en el molde se ha utilizado el ensayo "Penetration 2 x 2 test casting" [AFS Transactions] en el que se examinan las cavidades del núcleo introducido en el molde de ensayo para examinar visualmente la existencia de penetración de metal.

25 Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4, donde se observa claramente cómo el "veining" en ambas técnicas es muy similar y se va reduciendo hasta desaparecer cuando el porcentaje del aditivo aumenta progresivamente  
30 hasta alcanzar el 10%. No obstante, la penetración utilizando aditivos de óxido de titanio aumenta a medida que aumenta el porcentaje de aditivo, mientras que utilizando como aditivo microesferas huecas de silicato de aluminio, la penetración permanece constante y en un nivel muy reducido.

35

- 16 -

#### EJEMPLO 4

##### Preparación de machos utilizando microesferas huecas de silicato de aluminio como aditivo

5

Se han preparado unos machos (probetas de compresión) compuestos por arena de moldeo a la que se la habían añadido distintas cantidades (0,5%, 10% y 20%) de microesferas huecas del silicato de aluminio, y se ha 10 evaluado la incidencia de las mismas en la resistencia a la tracción de los machos obtenidos.

Las probetas se prepararon mezclando la arena (C-55) con 0,5%, 10% ó 20% en peso de unas microesferas huecas 15 de silicato de aluminio, y a la mezcla resultante se le añadió la mezcla de resinas apropiada. Con la mezcla obtenida se fabricaron las probetas de compresión que se curaron con el gas adecuado.

20 Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 5 donde se muestra la resistencia a la tracción de los machos obtenidos con distintos porcentajes del aditivo objeto de la invención, representándose las curvas correspondientes a la resistencia a la tracción a la salida de la caja, después de 25 24 horas y con una humedad relativa del 100%.

Mediante un procedimiento similar al anterior, se han preparado unos machos a partir de las arenas de moldeo que se indican en la Tabla 3 obtenidas mezclando la arena (C-30 55) con 0,5%, 10% ó 20% en peso de microesferas huecas de silicato de aluminio. En todos los casos, se utilizó un 1% de resina Isocure® 325 (Ashland) y 1% de resina Isocure® 625 (Ashland), y DMEA como catalizador.

35

- 17 -

Tabla 3

**Arenas de moldeo**

5	Composición	Arena C-55 (% en peso)	Aditivo (% en peso)
	I	100	0
	II	95	5
10	III	90	10
	IV	80	20

Los machos obtenidos se sometieron a unos ensayos de resistencia a la abrasión (Scratch Hardness, SH) y de resistencia a la tracción (Tensile Hardness, TS). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

**Resistencias mecánicas**

20	Composición Resistencia	I		II		III		IV	
		TS	SH	TS	SH	TS	SH	TS	SH
	2 cc. 302	68	94	56	93	54	92	44	90
25	1 hora	76	95	72	94	74	96	60	92
	24 horas	88	98	95	97	98	97	85	96
	1 h. Aire y 24 h. 100% humedad	23	73	35	86	30	79	26	74
30	Peso Probetas	448,9		425,0		385,8		318,8	

Los siguientes ejemplos se realizaron con el  
35 objetivo de seleccionar las microesferas huecas de silicato

de aluminio más adecuadas para su empleo como aditivo de arenas de moldeo.

#### EJEMPLO 5

5

##### Evaluación de diversas microesferas huecas de silicato de aluminio como aditivo "anti-veining"

Para evaluar el comportamiento "anti-veining" de 10 diferentes tipos de microesferas de silicato de aluminio se prepararon unas probetas de compresión compuestas por arenas de moldeo a las que se habían añadido distintas cantidades de las microesferas a evaluar.

15 Las probetas se prepararon mezclando la arena (C-55) con 10% ó 20% en peso de las microesferas y a la mezcla resultante se le añadió 0,75% de Isocure® 325 (Ashland) y 0,75 % de Isocure® 625 (Ashland). Con la mezcla obtenida se fabricaron unas probetas de compresión, gaseándolas con Isocure® 720 20 (Ashland). Posteriormente, se colocaron en un molde para su fusión con hierro gris a 1.420°C.

Una vez enfriada la pieza, se evalúan los resultados, dando el valor "10" al valor máximo de "veining" y penetración y 25 el valor "0" al valor mínimo de "veining" y penetración. Para determinar la penetración del metal en el molde se ha utilizado el ensayo "Penetration 2 x 2 test casting" [AFS Transactions] en el que se examinan las cavidades del núcleo introducido en el molde de ensayo para examinar visualmente la existencia de 30 penetración de metal.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5, donde puede apreciarse que los mejores resultados en cuanto al "veining" y la penetración (es decir, aquellos en los que se 35 obtiene un "veining" y una penetración con un valor cero o muy

- 19 -

próximo a cero) se obtienen cuando se usa un 20% en peso de las microesferas huecas de silicato de aluminio con un contenido en alúmina comprendido entre el 25 y el 33% (Extendospheres SG y Metaspheres SLG, SL180 y SL150, con un contenido en alúmina 5 [Extendospheres SLG, SL180 y SL150, con un contenido en alúmina cercano al 45% en peso] las que rinden los peores resultados en general.

10

15

20

25

30

35

**Tabla 5**  
**Estudio de productos "anti-veining"**  
**Probetas de compresión**

<b>Isocure® 325/ Isocure® 625 (1,5% total de resina)</b>											.
Nº de probeta	Arena C-55 probeta	Peso probeta (g)	SL 180	SL 150	SLG	Meta. 50	XEG	SG	XOL 200	Veining	.
Control A	100	175,8	--	--	--	--	--	--	--	8	2
1	90	151,5	10	--	--	--	--	--	--	9	2
2	80	122,2	20	--	--	--	--	--	--	9	2
3	90	150,1	--	10	--	--	--	--	--	9	2
4	80	124,3	--	20	--	--	--	--	--	9	4
5	90	147,2	--	--	10	--	--	--	--	9	1
6	80	121,0	--	--	20	--	--	--	--	10	0
7	90	150,0	--	--	--	10	--	--	--	4	3
8	80	123,2	--	--	--	20	--	--	--	0	0
9	90	144,6	--	--	--	--	10	--	--	2	2
10	80	117,0	--	--	--	--	20	--	--	0	1
11	90	147,0	--	--	--	--	--	10	--	2	0
12	80	122,0	--	--	--	--	--	20	--	0	0
13	90	175,4	--	--	--	--	--	--	10	9	2
14	95	176,0	--	--	--	--	--	--	5	10	5

[SL 180, SL150, SLG, XEG, SG y XOL200 son diversos tipos de Extendspheres; Meta. 50: Metaspheres 5°; (Tabla 1)]

- 21 -

#### EJEMPLO 6

##### Evaluación de la resistencia mecánica de aditivos "anti-veining"

5 Para evaluar la resistencia mecánica de diferentes tipos de microesferas de silicato de aluminio se prepararon unas probetas de tracción compuestas por arena a la que se habían añadido distintas cantidades de las microesferas a evaluar.

10 Las probetas se prepararon mezclando la arena (C-55) con 10% ó 20% en peso de las microesferas y a la mezcla resultante se le añadió 0,75% de Isocure® 325 (Ashland) y 0,75% de Isocure® 625 (Ashland). El catalizador utilizado fue DMEA. Con la mezcla obtenida se fabricaron unas probetas de 15 tracción que se sometieron a unos ensayos de resistencia a la abrasión (SH) y de resistencia a la tracción (TH). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6, donde se observa que, a pesar de que se obtienen buenos resultados en los efectos "veining" y penetración, también se pueden obtener resistencias 20 mecánicas satisfactorias para los machos preparados a partir de las arenas de moldeo de la invención.

25

30

35

Tabla 6  
Estudio de las resistencias mecánicas de productos aglomerados (arena/microesferas)

Resina	ISOCURE® 325						
Cantidad Catalizador	ISOCURE® 625 1,5 DMEA						
Producto Aglomerado	100% C-55 (Control)	90% C-55 10% EX XEG	80% C-55 20% EX XEG	90% C-55 10% EX SG	80% C-55 20% EX SG	80% C-55 20% EX SG	80% C-55 20% MS 50
3 cc. 3'	50	92	67	92	56	90	63
1 hora	73	96	72	94	58	91	70
24 horas	83	97	78	94	63	92	86
1h aire Y 24 h	60	94	61	89	59	90	70
100% humedad	228,3		186,0	153,3	192,3		156,0
3 prob.							
6 horas de vida en banco							
3cc. 3'	38	83	40	81	25	43	38
1 hora	46	91	44	83	26	44	40
24 horas	55	94	48	86	30	47	48
1h aire Y 24 h	48	92	38	81	23	40	44
100% humedad							

[MS: Metaspheres; EX: Extendospheres; TS: resistencia a la tracción; SH: resistencia a la abrasión]

- 23 -

### EJEMPLO 7

#### Evaluación de resistencias mecánicas de distintas microesferas huecas de silicato de aluminio

5

Para evaluar la resistencia mecánica de diferentes microesferas huecas de silicato de aluminio al 100%, se prepararon unas probetas de tracción mezclando las microesferas (100%) a evaluar con 3% de Isocure® 323 (Ashland) y 3% de Isocure® 623 (Ashland). Con las mezclas obtenidas se fabricaron unas probetas de tracción que fueron gaseadas con Isocure® 702 (Ashland). Las probetas obtenidas se sometieron a unos ensayos de resistencia a la abrasión (SH) y de resistencia a la tracción (TH). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7, donde puede apreciarse que los mejores resultados se obtienen con microesferas Extendospheres XEG, que tienen un tamaño medio de partícula (162  $\mu\text{m}$ ) superior al de las microesferas Extendospheres SG (130  $\mu\text{m}$ ).

20

25

30

35

**Tabla 7**  
**Estudio de resistencias mecánicas de diferentes aditivos (con Isocure) empleados en la fabricación de manguitos**

Microesfera Resina	EX SL180 ISOCURE 323/623	EX SL150 ISOCURE 323/623 6	EX SIG ISOCURE 323/623 6	METASPHERES 50 ISOCURE 323/623 6	EX SG ISOCURE 323/623 6	EX XEG ISOCURE 323/623 6
Cant. Resina Catalizador	DMEA	DMEA	DMEA	DMEA	DMEA	DMEA
4 cc. 3'	49	80	49	82	47	78
1 hora	63	86	52	84	66	87
24 horas	70	92	67	86	67	90
1h aire y 24 h 100% humedad	60	85	43	77	63	87
				38	75	54
					79	79
					63	94

[Ex: Extendspheres; TS: resistencia a la tracción; SH: resistencia a la abrasión]

- 25 -

#### REIVINDICACIONES

1. Arena de moldeo para fundición que comprende microesferas huecas de silicato de aluminio.

5

2. Arena según la reivindicación 1, en la que dichas microesferas huecas de silicato de aluminio tienen un contenido en alúmina comprendido entre el 15 y el 45% en peso respecto al peso de las microesferas.

10

3. Arena según la reivindicación 2, en la que dichas microesferas huecas de silicato de aluminio tienen un contenido en alúmina comprendido entre el 20 y el 35% en peso.

15

4. Arena según la reivindicación 1, en la que dichas microesferas huecas de silicato de aluminio tienen un grosor de pared comprendido entre el 3 y el 10% del diámetro de la microesfera.

20

5. Arena según la reivindicación 1, en la que dichas microesferas huecas de silicato de aluminio tienen un tamaño de partícula comprendido entre 10 y 350  $\mu\text{m}$ .

25

6. Arena según la reivindicación 1, que comprende entre 1 y 30% en peso de microesferas huecas de silicato de aluminio respecto al total de la arena.

30

7. Arena según la reivindicación 6, que comprende entre 5 y 25% en peso de microesferas huecas de silicato de aluminio respecto al total de la arena.

35

8. Arena según la reivindicación 7, que comprende entre 10 y 20% en peso de microesferas huecas de silicato de aluminio respecto al total de la arena.

- 26 -

9. Un procedimiento para fabricar un macho o molde de fundición mediante un proceso en frío que comprende:

- 5 (A) introducir una arena de moldeo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en un molde para formar un macho o molde no curado;
- 10 (B) poner en contacto dicho macho o molde no curado de la etapa (A) con un catalizador de curado gaseoso;
- 15 (C) dejar curar dicho macho o molde no curado resultante de la etapa (B) hasta que dicho macho o molde es manipulable; y
- (D) separar dicho macho o molde del molde.

10. Un macho o molde de fundición preparado según  
20 el procedimiento de la reivindicación 9.

11. Un procedimiento para fabricar piezas de fundición que comprende:

- 25 (A) insertar un macho o molde de fundición según la reivindicación 10 en un dispositivo de fundición;
- 30 (B) verter el metal, en estado líquido, en dicho dispositivo de fundición;
- (C) dejar enfriar y solidificar el metal vertido en el dispositivo de fundición; y
- 35 (D) separar la pieza de metal fundido del

- 27 -

dispositivo de fundición.

12. Una pieza de fundición preparada según el procedimiento de la reivindicación 11.

5

10

15

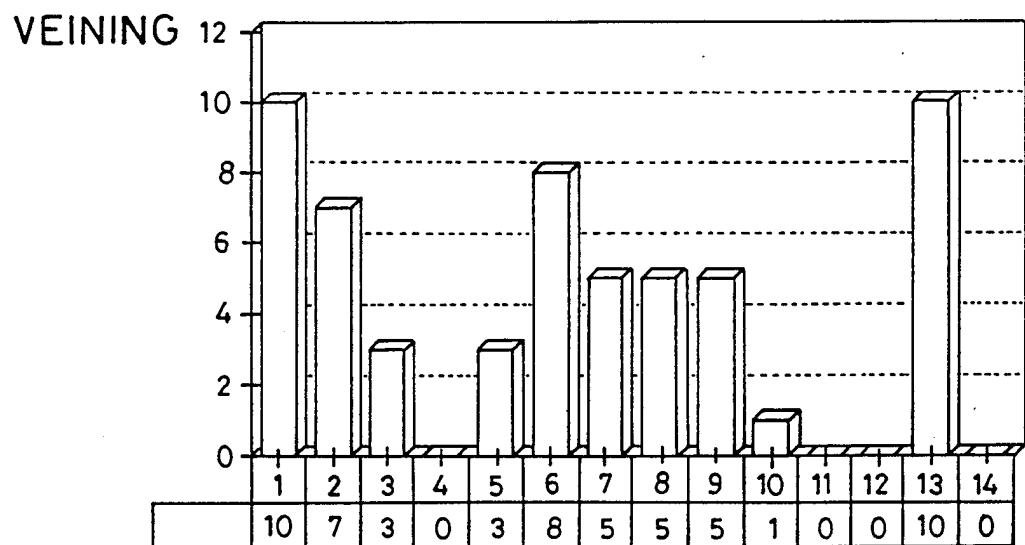
20

25

30

35

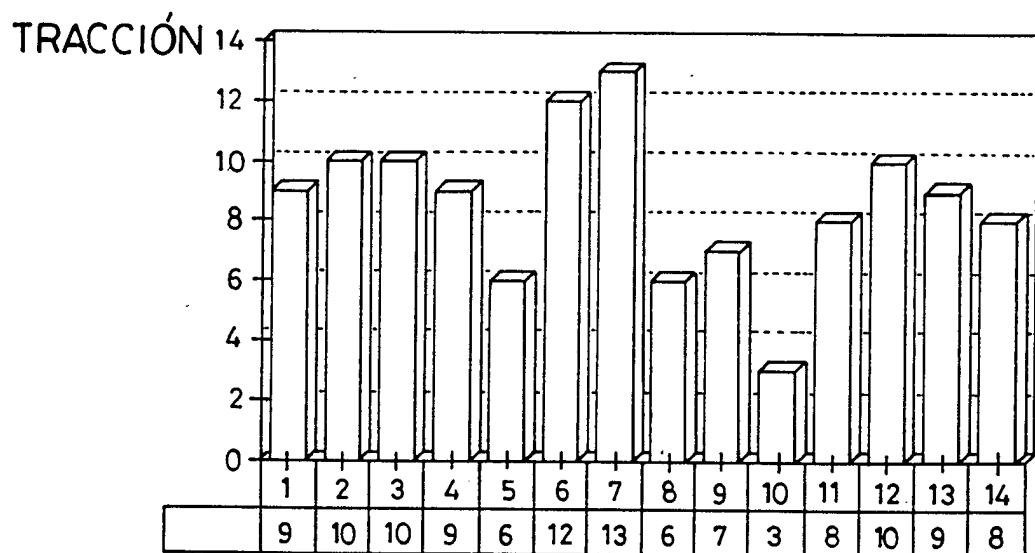
**"VEINING" EN DIFERENTES SISTEMAS  
2% DE RESINA**



- 01.- Fenólica Uretano
- 02.- Epoxy Acrílica
- 03.- Acrílica
- 04.- Sílice + 10%. Aditivo Microesferas objeto de la invención
- 05.- Arena Recup. Furánica
- 06.- 70/30 Sílice/Cromita
- 07.- 50/50 Sílice/Cromita
- 08.- Sílice + 2% BR-022
- 09.- Sílice + 2% Hulla
- 10.- Chamota
- 11.- 50/50 Sílice Electrofundida
- 12.- Olivino tratado
- 13.- Arena Recup. Térmicamente
- 14.- Sílice + 10% Veinseal 14000

**FIG.1**

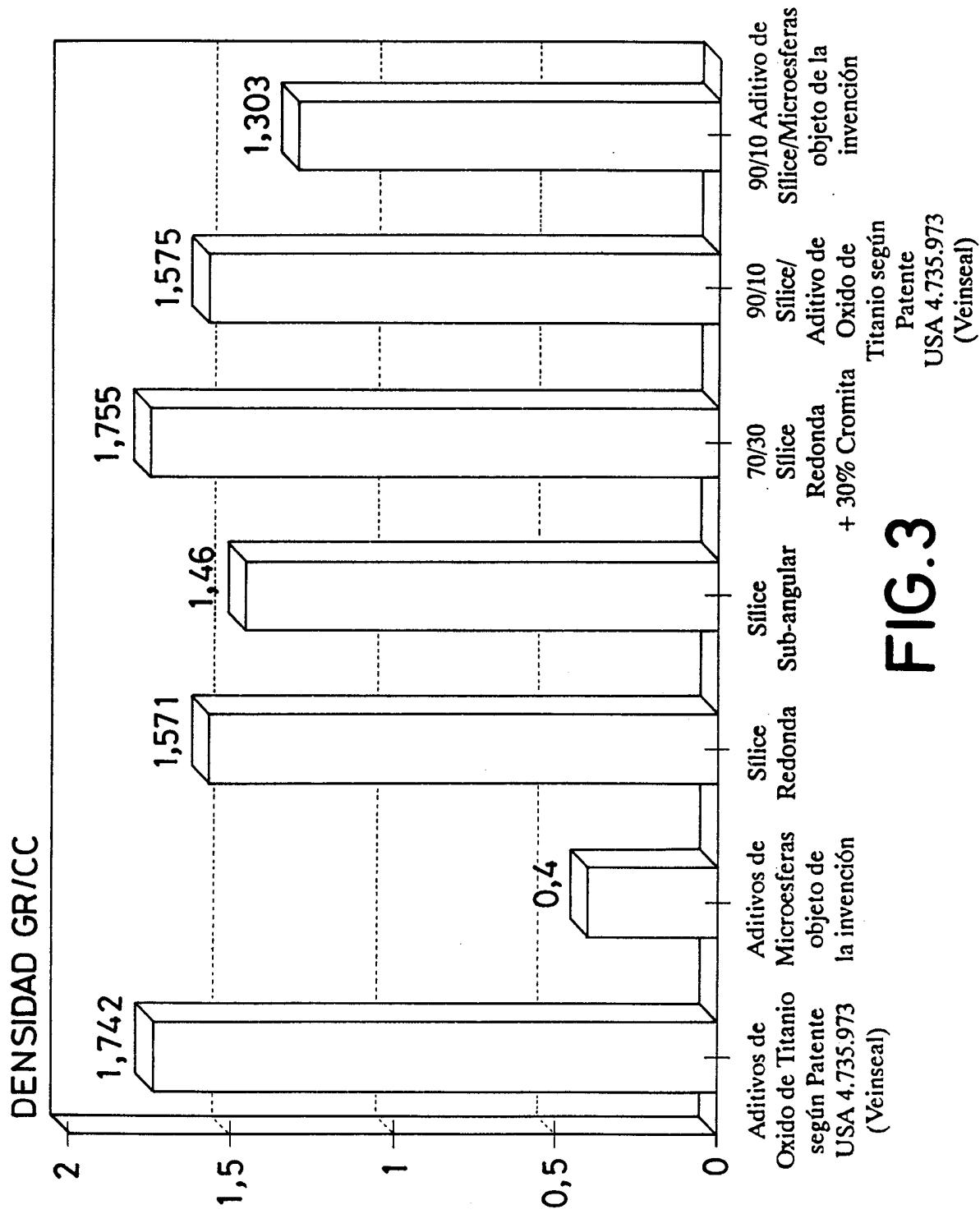
**RESISTENCIAS MECANICAS**  
**2% DE RESINA**



- 01.- Fenólica Uretano
- 02.- Epoxy Acrílica
- 03.- Acrílica
- 04.- Sílice + 10%. Microesferas
- 05.- Arena Recup. Furánica
- 06.- 70/30 Sílice/Cromita
- 07.- 50/50 Sílice/Cromita
- 08.- Sílice + 2% BR-022
- 09.- Sílice + 2% Hulla
- 10.- Chamota
- 11.- 50/50 Sílice Electrofundida
- 12.- Olivino tratado
- 13.- Arena Recup. Térmicamente
- 14.- Sílice + 10% Veinseal 14000

**FIG.2**

3/5



4/5

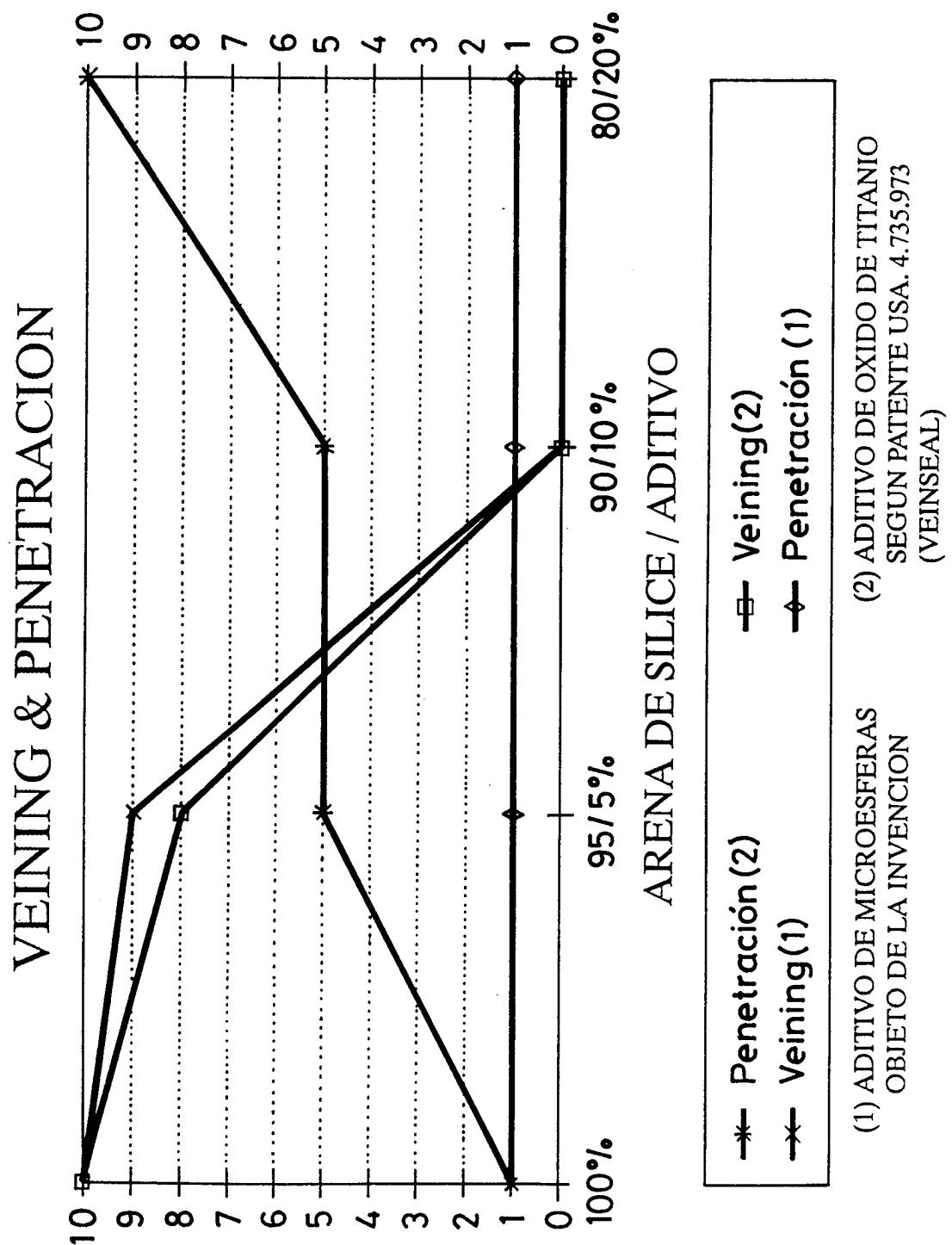


FIG. 4

5/5

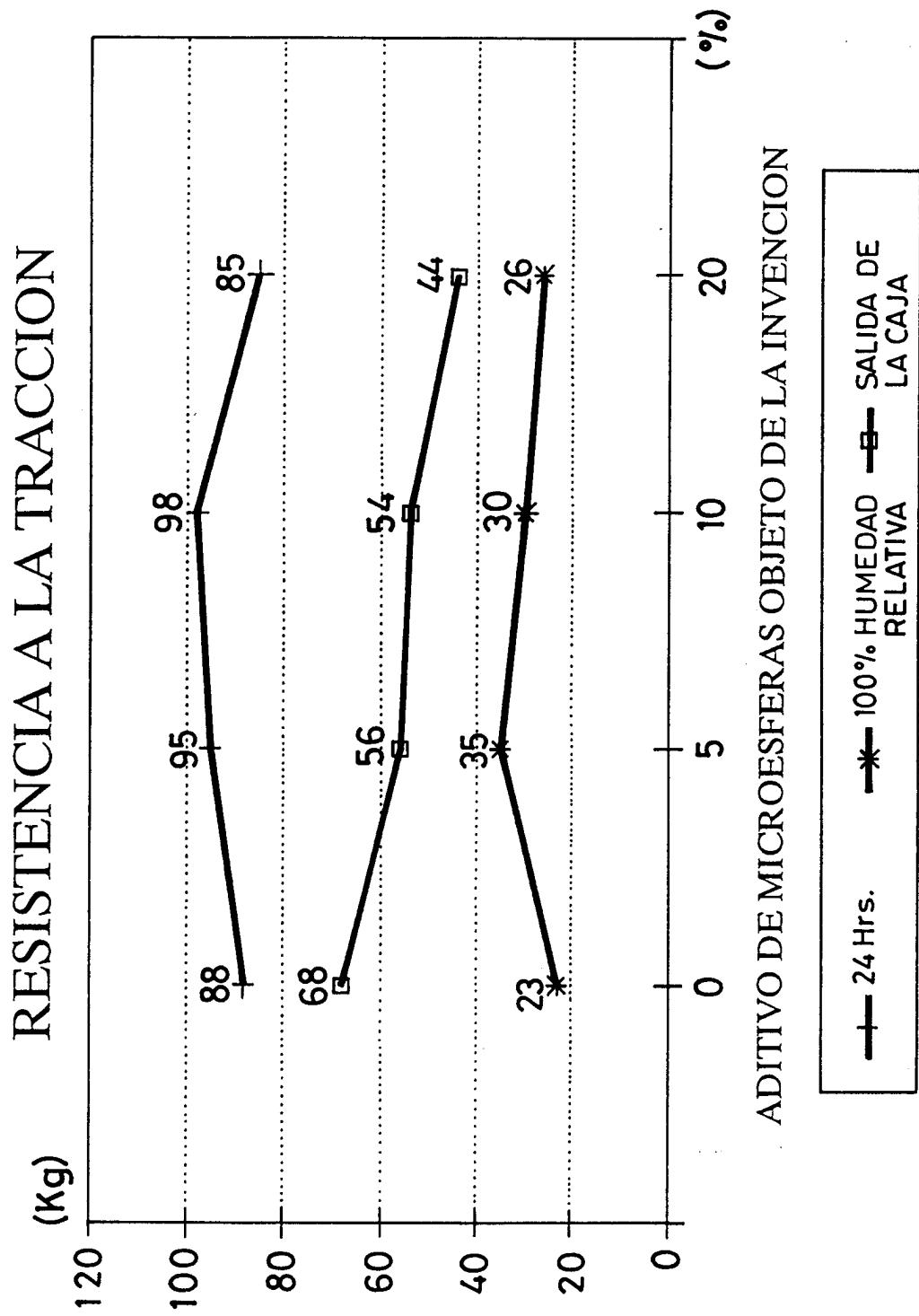


FIG. 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 97/00314

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC<sup>6</sup>: C04B 35/18, 38/08, B22C 1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC<sup>6</sup>

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, TXTE, CIBEPAT

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 9423865 A (FOSECO INTERNATIONAL LIMITED), 27 October 1994 (27.10.94), page 1, lines 1-16; page 5, lines 15-20; claims 1,6,8,10,11,12,13	1-12
X	US 4874726 A (KLEEB ET AL.), 17 October 1989 (17.10.89), column 2, lines 14-32	1-8
X	US 5443603 A (KIRKENDALL), 22 August 1995 (22.08.95), column 4	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 1998 (23.03.98)

Date of mailing of the international search report

31 March 1998 (31.03.98)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.  
Facsimile No. -

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9423865 A	27.10.94	AU 9464329 A ZA 9402816 A EP 695229 A BR 9406569 A JP 08511730 A AU 677312 A US 5632326 A CN 1121328 A	08.11.94 29.03.95 07.02.96 06.02.96 10.12.96 17.04.97 27.05.97 24.04.96
US 4874726 A	17.10.89	DE 3838778 A AU 8824781 A GB 2212491 A JP 01160883 A CA 1320504 A	01.06.89 18.05.89 26.07.89 23.06.89 20.07.93
US 5443603 A	22.08.95	NONE	

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº  
PCT/ES 97/00314

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP<sup>6</sup> C04B 35/18, 38/08, B22C 1/02

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)  
CIP<sup>6</sup>

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

WPI, EPODOC, TXTE, CIBEPAT

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	WO 9423865 A (FOSECO INTERNATIONAL LIMITED) 27.10.94 Pág. 1, lín. 1-16 Pág. 5, lín. 15-20 Reivindicaciones 1,6,8,10,11,12,13	1-12
X	US 4874726 A (KLEEB ET AL.) 17.10.89 Columna 2, líneas 14-32	1-8
X	US 5443603 A (KIRKENDALL) 22.08.95 Columna 4	1-8

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

\* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" documentos anterior aunque publicado en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad, que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, resultando dicha combinación evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido la búsqueda internacional.

23 Marzo 1998 (23.03.98)

Fecha de expedición del Informe de Búsqueda Internacional

31 MAR 1998

(31.03.98)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la Búsqueda Internacional O.E.P.M.  
C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.  
nº de fax +34 1 3495304

Funcionario autorizado

J. García-Cernuda Gallardo

nº de teléfono +34 1 3495352

**INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL**  
Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 97/00314

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
WO 9423865 A	27.10.94	AU 9464329 A ZA 9402816 A EP 695229 A BR 9406569 A JP 08511730 A AU 677312 A US 5632326 A CN 1121328 A	08.11.94 29.03.95 07.02.96 06.02.96 10.12.96 17.04.97 27.05.97 24.04.96
US 4874726 A	17.10.89	DE 3838778 A AU 8824781 A GB 2212491 A JP 01160883 A CA 1320504 A	01.06.89 18.05.89 26.07.89 23.06.89 20.07.93
US 5443603 A	22.08.95	NINGUNO	