



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C04B 35/66, 35/00, B22C 1/22 B22C 1/24	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 90/07477 (43) Date de publication internationale: 12 juillet 1990 (12.07.90)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR89/00682 (22) Date de dépôt international: 27 décembre 1989 (27.12.89) (30) Données relatives à la priorité: 88/17348 28 décembre 1988 (28.12.88) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOCIÉTÉ D'APPLICATIONS DE PROCÉDES INDUSTRIELS ET CHIMIQUES S.A.P.I.C. [FR/FR]; 6, rue de l'Ami- ral-Courbet, F-92270 Bois-Colombes (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement) : RICHARD, Gérard [FR/FR]; 14, allée des Pleurotes, F-60520 La Chapelle- en-Serval (FR).		(74) Mandataire: DEGRET, Jacques; Cabinet Degret, 24, place du Général-Catroux, F-75017 Paris (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BB, BE (brevet européen), BF (brevet OAPI), BG, BJ (brevet OAPI), BR, CF (brevet OAPI), CG (brevet OAPI), CH (brevet européen), CM (brevet OAPI), DE (brevet européen), DK, ES (brevet européen), FI, FR (brevet européen), GA (brevet OAPI), GB (brevet européen), HU, IT (brevet européen), JP, KP, KR, LK, LU (brevet européen), MC, MG, ML (brevet OAPI), MR (brevet OAPI), MW, NL (brevet européen), NO, RO, SD, SE (brevet européen), SN (brevet OAPI), SU, TD (brevet OAPI), TG (brevet OAPI), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des</i> <i>revendications, sera republiée si de telles modifications sont</i> <i>reçues.</i>
(54) Title: REFRACTORY COMPOSITION READY FOR HARDENING AND ITS PREPARATION (54) Titre: COMPOSITION REFRACTAIRE PRÊTE AU DURCISSEMENT ET SA PREPARATION (57) Abstract Refractory composition ready for hot or cold-hardening of the type comprising: (a) a filler of refractory mineral grains with high mechanical characteristics, for example silica, alumina or carbon; (b) at least one primary binder of the heat-hardenable type for agglomerating the grains of said filler; and (c) at least one secondary binder designed to improve and/or correct the faults of the primary binder. This composition is characterised in that the secondary binder is produced by saponification of a carbonated product whose acid value is sufficient for it to be modified by saponification, said secondary binder thereby becoming compatible with the primary heat-hardenable binder. The invention naturally also relates to a secondary binder and to the composite binder obtained by mixing the primary heat-hardenable binder with the secondary binder used in the refractory composition, as well as to a process for preparing said composition. The refractory composition according to the invention is suitable in particular for producing foundry moulds and mould cores, bricks and patches, and taphole clays for filling ports in blast furnaces. (57) Abrégé La présente invention concerne une composition réfractaire, prête au durcissement à froid ou à chaud, du type comprenant: a) une charge de grains minéraux réfractaires à hautes caractéristiques mécaniques, par exemple de silice, d'alumine, de carbone, b) au moins un liant primaire, de type thermodurcissable, pour agglomérer entre eux les grains de ladite charge, et c) au moins un liant secondaire destiné à améliorer et/ou à corriger les défauts du liant primaire. Cette composition est caractérisée en ce que le liant secondaire est obtenu par saponification d'un produit carboné présentant un indice d'acide suffisant pour être modifiable par saponification, ledit liant secondaire étant ainsi rendu compatible avec le liant primaire thermodurcissable. Naturellement, l'invention concerne également un liant secondaire et le liant composite qui résulte du mélange liant primaire thermodurcissable-liant secondaire entrant dans ladite composition réfractaire, ainsi qu'un procédé de préparation de cette composition. La composition réfractaire selon l'invention est notamment destinée à la fabrication de moules et de noyaux pour la fonderie, à la fabrication de briques et de pisés, et à la fabrication de masses de bouchage pour trous de coulée de hauts fourneaux.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MR	Mauritanie
BE	Belgique	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Fasso	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	NO	Norvège
BJ	Bénin	IT	Italie	RO	Roumanie
BR	Brésil	JP	Japon	SD	Soudan
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CH	Suisse	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne, République fédérale d'	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark				

COMPOSITION REFRACTAIRE PRETE AU DURCISSEMENT ET SA PREPARATION

La présente invention est relative à une composition réfractaire, prête au durcissement à froid ou à chaud, du type comprenant : a) une charge de grains minéraux réfractaires à hautes caractéristiques mécaniques, par exemple de silice, d'alumine, de carbone, b) au moins un liant primaire ou principal, de type thermodurcissable, pour agglomérer entre eux les grains de ladite charge, approprié en conséquence à ladite charge, et c) au moins un liant secondaire destiné à améliorer et/ou à corriger les défauts du liant primaire, ladite composition étant notamment destinée à la fabrication de moules et de noyaux pour la fonderie, à la fabrication de briques et de pisés et à la fabrication de masses de bouchage pour trous de coulée de hauts fourneaux.

D'une manière générale, les compositions réfractaires visées par la présente invention concernent tous les domaines dans lesquels un produit réfractaire doit être moulé et présenter des caractéristiques mécaniques temporaires ou permanentes.

En fonderie, pour la fabrication de moules et de noyaux, la première des deux techniques actuelles les plus répandues consiste à utiliser en mélange une charge réfractaire en grains (par exemple de silice, chamotte, zircon, chromite) associée en faible proportion, généralement entre 0,7 et 2 % du poids de la charge, pour l'agglomération entre eux des grains de ladite charge, à au moins un liant primaire ou principal choisi parmi les résines thermodurcissables qui sont polymérisables soit à chaud, soit à froid, et dans ce dernier cas à l'aide d'un durcisseur ou d'un catalyseur, liquide ou gazeux, introduit dans la composition à l'instant de son durcissement.

La seconde des deux techniques les plus répandues, similaire à la première technique précitée quant à sa mise en oeuvre, consiste à utiliser un silicate alcalin ou une argile naturelle ou synthétique à titre de liant primaire ou principal.

Après durcissement, c'est-à-dire après réticulation de la substance liante qui agglomère entre eux les grains de la charge, on obtient par l'une et l'autre techniques des moules et des noyaux qui ont de bonnes caractéristiques mécaniques et qui reproduisent fidèlement les empreintes de leurs modèles.

Lors de la coulée ultérieure du métal, acier, fonte, et métaux non ferreux, ces moules ou noyaux se désagrègent par destruction du liant et, ainsi, ils libèrent la pièce métallique aux formes désirées.

Cependant, bien qu'utilisées depuis de nombreuses années, toutes ces techniques continuent à accuser leurs limites malgré les améliorations

tions apportées, et il est souvent nécessaire d'avoir recours à des artifices pour obtenir des pièces coulées convenables.

Ainsi, pour la coulée de pièces en acier, il est souvent nécessaire d'évider les noyaux afin de prévenir les criques, c'est-à-dire les fentes, craquelures superficielles ou profondes et autres ouvertures, qui se forment lors du refroidissement, lorsque le métal ne parvient pas à faire complètement son retrait ; en effet, en étant trop résistant à chaud par manque de plasticité, et trop lent à se désagréger, le noyau provoque des contraintes dans le métal en cours de refroidissement, d'où l'apparition de ces imperfections que l'on dénomme criques.

Pour la coulée de pièces, notamment en fonte, acier et cupro-alliage, il est quasiment obligatoire de passer sur les surfaces des moules et des noyaux qui seront en contact avec le métal coulé au moins une couche d'un enduit réfractaire qui apporte ses propres propriétés décapantes et qui permet d'obtenir des pièces présentant une qualité de surface satisfaisante.

Pour pallier ces inconvénients, il a été proposé d'ajouter à la composition de la charge granuleuse et du liant des agents de pontage tels les silanes qui améliorent l'adhérence du liant sur les grains de la charge. L'avantage des silanes est qu'ils permettent d'obtenir des moules et des noyaux de fonderie présentant de bonnes caractéristiques mécaniques, et qu'ils permettent subsidiairement de diminuer la quantité de liant relativement à la quantité de charge ; malheureusement, l'introduction de silanes se fait au détriment de la teneur en certaines matières actives indispensables, ainsi qu'au détriment de la souplesse de la structure des moules et des noyaux lorsqu'ils sont en contact avec la chaleur.

Dans le domaine des briques et des pisés réfractaires, fabriqués à partir d'alumine, de silice, de carbone, de magnésie, de nitrures, et de tous autres produits sans plasticité (tels que le corindon, la stéatite, la bauxite, la sillimanite, la chromite, le carbure de calcium), ces matières premières étant le plus généralement agglomérées à l'aide de silicates (de soude, de magnésie ou d'éthyle) ou de chaux, l'eau présente en proportions toujours importantes dans lesdites matières premières et dans leurs liants minéraux rend le séchage des briques et des pisés particulièrement long et délicat sous peine de voir apparaître des déformations et des craquelures gravement nuisibles aux caractéristiques isolantes recherchées.

Dans le domaine des masses de bouchage pour trous de coulée de hauts fourneaux, la technique traditionnelle utilise des masses réfractaires tels l'alumine, le sable, le carbure de silicium et le carbone, mélangés à du goudron de houille à environ 25 % en poids relativement à la masse réfractaire, goudron de houille qui constitue un liant donnant généralement satisfaction au plan de l'agglomération des grains de la charge. Malheureusement, le goudron de houille dégage

des quantités considérables de fumée lorsque de telles compositions réfractaires sont portées à haute température. Or ces fumées sont désagréables pour le personnel, mais aussi et surtout elles sont toxiques et cancérogènes, et par suite l'interdiction d'utiliser le goudron de houille aux fins précitées a déjà été ordonnée dans certains

5 pays.

Compte tenu des inconvénients que le goudron de houille présente, il a déjà été proposé de le remplacer par d'autres liants choisis notamment parmi les résines synthétiques thermodurcissables ; ainsi, les brevets US-A-2.709.659, US-A-2.938.807 et US-A-3.007.805 proposent de substituer une

10 résine de type phénol-formaldéhyde ou phénol-formol au goudron de houille et les brevets FR-A-2.232.596 et FR-A-2.353.642 proposent de substituer une résine du type furane ou furanique à ce même goudron de houille.

Toutefois, ces liants organiques ont leurs propres inconvénients : ils ne permettent pas d'agglomérer correctement les grains de la masse

15 réfractaire ; leur utilisation impose des pourcentages d'emploi très élevés, de l'ordre de 12 à 15 % en poids de la charge granuleuse à agglomérer ; ils nécessitent l'addition simultanée à la charge de leurs solvants, avec lesquels on introduit bien évidemment des matières volatiles, généralement nocives, qui se dégagent au contact de la chaleur.

Les compositions réfractaires destinées à la fabrication

20 des masses de bouchage demeurent donc peu économiques et en outre, quel que soit le liant utilisé, elles dégagent toujours des fumées, chargées et souvent toxiques, lors de leur utilisation : l'usage de telles compositions réfractaires est donc limité.

L'introduction de silanes en remplacement d'une partie

25 des liants synthétiques, telles la résine phénol-formaldéhyde ou la résine furane, ne s'est révélée d'aucune efficacité dans le domaine de la fabrication des masses de bouchage, et en pratique les pourcentages de liants synthétiques restent au minimum de 12 à 15 % en poids relativement à la charge granuleuse à agglomérer.

Dans tous les domaines d'activité précités utilisant une

30 charge de grains minéraux réfractaires et au moins un liant pour agglomérer entre eux les grains de ladite charge, il est alors constant que deux limites empêchent d'utiliser les quantités optimales de liants ou les quantités optimales d'un mélange de plusieurs liants :

- la pollution, proportionnelle à la quantité de liant(s)

35 utilisé(s), et

- le coût élevé des liants, qui conduit également les industriels à les utiliser en quantités aussi faibles que possibles.

Dans ces circonstances, il est alors évident que les liants ne donnent jamais leurs caractéristiques de manière optimale. S'ils sont

utilisés en très faibles pourcentages, les liants ne parviennent à l'évidence jamais à enrober complètement et uniformément les charges granuleuses que l'on désire agglomérer. A titre d'exemple, on sait qu'un sable siliceux utilisé de manière classique en fonderie présente une surface spécifique de l'ordre de $13 \text{ m}^2/\text{kg}$, et que
5 cette surface doit être enrobée avec seulement 7 à 20 g de résine ; autrement dit, le pouvoir couvrant du liant doit être de 650 à $1850 \text{ m}^2/\text{kg}$, ce qui est sans commune mesure comparativement au pouvoir couvrant d'une peinture.

Il a donc été proposé d'associer aux substances liantes des agents mouillants capables d'abaisser suffisamment la tension superficielle des
10 liants, pour faire en sorte que lesdits liants apportent régulièrement toutes leurs qualités adhésives. Malheureusement, tous les essais effectués en ce sens ont été décevants, et seul le silane cité plus haut se révèle être une solution valable, sinon sur le plan technique, du moins sur le plan économique.

L'addition d'un liant secondaire en plus du liant primaire
15 ou principal à la charge granuleuse à agglomérer s'est également révélée être sans intérêt car la structure rigide du liant primaire reste prédominante et le manque de souplesse à chaud persiste, d'où l'apparition de criques si la composition précitée est utilisée en fonderie. En outre, le liant primaire et le liant secondaire ne présentent aucune compatibilité particulière l'un vers l'autre, et leur mélange est donc
20 hétérogène.

La présente invention se propose de pallier, par un moyen commun aux caractéristiques originales, les inconvénients exposés ci-dessus à propos des techniques d'agglomération des compositions réfractaires utilisées : en fonderie, pour la fabrication de masses de bouchage pour trous de coulée de hauts
25 fourneaux, pour la fabrication de briques et de pisés, et d'une manière générale dans toute industrie utilisant une matière réfractaire dont l'agglomération implique l'emploi d'au moins un liant thermodurcissable à effet temporaire ou permanent.

Les expériences consistant à associer le liant à un agent tensio-actif pur et simple n'ayant conduit à aucun résultat probant, le déposant de
30 la présente demande de brevet a orienté ses recherches dans l'association du liant primaire ou principal, adapté à l'application désirée, à un liant secondaire ou complémentaire, apte à former un film, tout en cherchant à modifier ledit liant secondaire afin de lui donner un pouvoir mouillant optimal.

On conçoit en effet que si l'additif de mouillage, au lieu
35 d'être un simple agent tensio-actif, est remplacé par un nouveau produit possédant en même temps des propriétés liantes qui lui sont propres et des propriétés de mouillage et filmogènes spécifiques, le résultat doit être notablement amélioré. En outre, cette amélioration doit être d'autant plus importante que, en utilisant un agent autre qu'un simple tensio-actif, on n'est plus limité par le pourcentage

d'incorporation très faible propre aux simples agents tensio-actifs.

Les recherches du déposant se sont donc orientées vers la conception d'un nouveau produit dit "liant secondaire modifié" qui, s'il est correctement choisi, cumule :

- 5 a) un effet liant et filmogène, aux propriétés complémentaires de celles du liant primaire thermodurcissable, et par suite adapté à l'application désirée comme l'est déjà ledit liant primaire,
- b) des qualités émulsifiantes telles qu'elles permettent une excellente compatibilité avec le liant primaire thermodurcissable ,
- 10 c) des propriétés spécifiques de mouillage telles que le liant secondaire et le liant primaire thermodurcissable , alors intimement associés, enrobent parfaitement la charge de grains à agglomérer.

En apportant, grâce à un tel liant secondaire modifié, des changements et une complémentarité aux caractéristiques des liants primaires, 15 il devient ainsi possible de pallier les défauts desdits liants primaires et de parvenir à un résultat final techniquement très supérieur, tout en ne perdant pas de vue les données économiques. En effet, le conjugaison des trois propriétés exposées ci-dessus conduit à utiliser des quantités globales de liant (liant primaire thermodurcissable + liant secondaire) très nettement inférieures à celles qui seraient nécessaires 20 si le liant secondaire n'avait pas été modifié.

En outre, puisque les propriétés mouillantes et émulsifiantes du liant secondaire autorisent une réduction très sensible des quantités de produits utilisées, le corollaire de cette réduction est qu'il est alors permis de 25 réaliser, prêtes au durcissement, des compositions réfractaires à très faible teneur en matières volatiles : les risques de pollution sont alors quasiment inexistantes pour autant que l'on choisisse correctement tous les composants de base, notamment le ou les liants primaires et le ou les liants secondaires.

La présente invention a donc pour premier objet une composition réfractaire, prête au durcissement à froid ou à chaud, du type 30 comprenant : a) une charge de grains minéraux réfractaires à hautes caractéristiques mécaniques, par exemple de silice, d'alumine, de carbone, b) au moins un liant primaire ou principal, de type thermodurcissable pour agglomérer entre eux les grains de ladite charge, approprié en conséquence à ladite charge, et c) au moins un liant secondaire destiné à améliorer et/ou à corriger les défauts du liant primaire, 35 ladite composition étant notamment destinée à la fabrication de moules et de noyaux pour la fonderie, à la fabrication de briques et de pisés et à la fabrication de masses de bouchage pour trous de coulée de hauts fourneaux, et étant caractérisée en ce que le liant secondaire est obtenu par saponification d'un produit carboné présentant un indice d'acide suffisant pour être modifiable par saponifica-

tion, ledit liant secondaire, par ses propriétés émulsifiantes propres, étant ainsi rendu compatible avec le liant primaire.

Eventuellement, la saponification est précédée d'une estérification si elle n'est pas suffisamment réalisable directement.

5 Naturellement, la présente invention a pour deuxième objet un liant secondaire destiné, en mélange avec au moins un liant primaire ou principal, de type thermodurcissable, à agglomérer entre eux les grains d'une charge de grains minéraux réfractaires à hautes caractéristiques mécaniques, par exemple de silice, d'alumine, de carbone, caractérisé en ce qu'il est obtenu par saponifica-
10 tion d'un produit carboné présentant un indice d'acide suffisant pour être modifiable par saponification.

La présente invention a pour troisième objet un liant composite formé d'au moins un liant primaire thermodurcissable approprié à la charge à agglomérer et d'au moins un liant secondaire répondant à la caractéristi-
15 que précitée. Le liant secondaire apporte ainsi au liant principal ses propres propriétés liantes et filmogènes. En outre, le liant secondaire ainsi défini apporte, grâce à ses propriétés émulsifiantes propres, une grande compatibilité avec de nombreux liants primaires, laquelle n'existerait pas sans saponification, permettant ainsi la réalisation de liants composites homogènes.

20 Avantageusement, la présente invention a donc pour autre objet un procédé de fabrication d'un liant composite, caractérisé en ce que le produit carboné modifiable par saponification, constituant après saponification le liant secondaire, est utilisé en substitution totale ou partielle de l'agent de condensation normalement utilisé dans l'élaboration d'une résine de condensation alcaline
25 destinée à constituer le liant primaire, et conduisant ainsi à la création d'un type nouveau de liant hybride mais homogène, aux caractéristiques nouvelles et aux propriétés mouillantes améliorées.

Enfin, la présente invention a pour quatrième objet un procédé de préparation, en vue de son durcissement, d'une composition réfractaire
30 du type comprenant : a) une charge de grains minéraux réfractaires à hautes caractéristiques mécaniques, par exemple de silice, d'alumine, de carbone, b) au moins un liant primaire ou principal, de type thermodurcissable, approprié à l'agglomération des grains de la charge en question, et c) au moins un liant secondaire destiné à améliorer et/ou à corriger les défauts du liant primaire, ladite
35 composition étant notamment destinée à la fabrication de moules et de noyaux pour la fonderie, à la fabrication de briques et de pisés et à la fabrication de masses de bouchage pour trous de coulée de hauts fourneaux, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on ajoute, soit à la masse de la charge et du liant primaire, avant durcissement de la charge, soit au liant primaire avant son mélange à la charge,

soit à la charge avant ou pendant l'incorporation du liant primaire, un liant secondaire obtenu par saponification d'un produit carboné présentant un indice d'acide suffisant pour être modifiable par saponification, ledit liant secondaire, par ses propriétés émulsifiantes propres, étant ainsi rendu compatible avec le liant

5 primaire thermodurcissable.

Compte tenu des particularités qu'il doit présenter, le produit carboné, qui après saponification constitue le liant secondaire, est choisi parmi la gamme étendue des produits naturels et synthétiques susceptibles à la fois :

10 - à l'état naturel, de montrer des propriétés filmogènes et des qualités agglomérantes, à froid ou à chaud selon les utilisations, et

- à l'état modifié par saponification, de posséder des propriétés tensio-actives destinées à améliorer le mouillage des charges réfractaires à agglomérer, et des propriétés émulsifiantes telles qu'il soit le plus complètement

15 possible compatible avec le liant de base thermodurcissable.

Selon les objectifs de la présente invention, il est possible de citer à titre d'exemples non limitatifs de produits carbonés saponifiables:

20 1) les résines naturelles (notamment les colophanes, les brais et les gommes) et les résines synthétiques qui ont des propriétés liantes et filmogènes, et qui, modifiées par réaction avec une base minérale ou organique, donnent des savons économiques présentant les pouvoirs mouillant et émulsifiant recherchés,

25 2) les huiles végétales siccatives et semi-siccatives et leurs acides gras (coton, lin, maïs, oiticica, pépins de raisin, périlla, ricin, sésame, soja, tournesol, tung par exemple), ainsi que les huiles de poisson (hareng, sardine par exemple) qui, modifiées par saponification, elle-même éventuellement précédée d'une estérification, offrent toute une gamme de compatibilités et ont toujours des qualités mouillantes et émulsifiantes remarquables,

30 3) les huiles synthétiques (par exemple huiles de pétrole aromatiques obtenues par polymérisation catalytique de fractions pétrolières, talloils et leurs acides gras obtenus comme sous-produits de la fabrication de la pâte à papier) et dont aussi bien les acides gras que les acides résiniques peuvent être saponifiés, et éventuellement être préalablement estérifiés, afin de donner des liants secondaires aux propriétés mouillantes et émulsifiantes souhaitées.

35 Avantageusement, l'indice d'acide du produit carboné modifiable par saponification est compris entre 40 et 300. Cette valeur d'indice d'acide est celle du produit carboné de base, c'est-à-dire avant l'éventuelle estérification à laquelle sera soumise ledit produit si la saponification n'est pas suffisamment réalisable directement.

En outre, en poids, le liant secondaire constitue de préférence entre 10 et 60 % du liant composite (primaire(s) + secondaire(s)).

Pour mieux faire comprendre les objets de la présente invention, on va décrire ci-après, à titre d'exemples purement illustratifs et non limitatifs, diverses compositions permettant la fabrication de moules et de noyaux pour la fonderie et/ou la fabrication de briques et de pisés et/ou la fabrication de masses de bouchage pour trous de coulée de hauts fourneaux.

Toutes ces industries préconisent et disposent en effet sensiblement du même arsenal de liants thermodurcissables utilisés à titre principal, ces liants, naturels ou synthétiques, étant minéraux (argiles crues ou activées, silicates alcalins par exemple) ou organiques (par exemple acides gras, acryliques, - alkydes, aminoplastes, coumarone, dérivés d'hydrocarbures, époxy, furanes, huiles végétales, indène, phénoplastes, polyesters, polyuréthanes, résines naturelles).

Dans les trois applications principalement concernées, le liant secondaire associé au liant primaire conformément à l'invention pourra être incorporé en supplément ou en remplacement d'une partie dudit liant primaire. Toutefois, le plus avantageusement, le liant secondaire sera utilisé en remplacement d'une partie du liant primaire, et ce d'autant qu'en mettant en oeuvre l'invention il est aisé de prévoir une quantité de liant composite (primaire + secondaire) inférieure à la quantité du même liant primaire qu'il est nécessaire d'incorporer en appliquant les techniques traditionnelles (notamment pour la fabrication des masses de bouchage et pour la fabrication des briques et des pisés).

En préliminaire des exemples d'applications donnés ci-après de la présente invention, il est rappelé que dans un domaine voisin de ceux qui sont intéressés par la présente invention, à savoir le domaine du moulage des céramiques, il est connu d'utiliser des liants thermoplastiques, tels un alcool polyvinylique (PVA) et un copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène (EVA). Ces liants thermoplastiques s'utilisent en milieu nécessairement aqueux pour permettre ensuite le développement des propriétés des matières céramiques.

Les documents EP-A-0.220.491 et JP-A-54.967/1985 se rapportent à de tels liants thermoplastiques.

Dans le but d'obtenir une pâte céramique plus facilement moulable, il est aussi connu de saponifier une partie (généralement entre 20 % et 90 %) de ces liants thermoplastiques.

Toutefois, à la différence de la technique de saponification préconisée par la présente invention, il est à noter que :

a) dans le domaine voisin du moulage des céramiques, domaine où aucun problème de mise en forme de la masse céramique ne se pose, le liant thermoplastique ainsi saponifié n'est que temporaire ; en effet, le liant

doit pouvoir se ramollir à une température inférieure à 130°C, et en tout état de cause à une température qui n'est jamais supérieure à 160°C, et au surplus ledit liant est appelé à se décomposer rapidement, à température relativement basse, de l'ordre de 200°C, et sans laisser de résidus carbonés ;

5 b) tandis que dans les trois domaines d'application visés par la présente invention, où au contraire se posent les problèmes de mise en forme des masses et de très bonne tenue de ces masses à chaud, le liant composite formé d'un liant primaire thermodurcissable et d'un liant secondaire saponifié laisse une structure carbonée, d'ailleurs hautement désirable dans toutes les applications et
10 notamment pour la fabrication de masses de bouchage pour trous de coulée de hauts fourneaux ; de plus, ce liant composite ne doit surtout pas avoir de phase de ramollissement, et il ne doit surtout pas disparaître, du moins pas tant que la charge réfractaire n'a pas été agglomérée.

Comme autre différence, il est à noter que le liant thermoplastique saponifié utilisé dans le moulage des céramiques est très soluble dans l'eau et qu'il s'emploie en milieu nécessairement aqueux, en présence d'une quantité d'eau non négligeable, pour pouvoir ensuite développer les propriétés desdites matières céramiques, alors qu'à l'inverse le liant thermodurcissable selon la présente invention s'utilise en milieu anhydre, ou en présence de seulement quelques traces d'eau puisque celle-ci est un poison qui, en réagissant avec le métal coulé en fusion, provoque toujours des défauts de surface et provoque aussi dans quelques cas des explosions

Dans les premiers exemples d'application donnés ci-après dans le domaine de la fonderie, il est à noter que tous les essais ont été réalisés avec un sable extrasiliceux d'indice de finesse AFS 55/60. Dans ces exemples, le liant composite pourra être mélangé à la charge en quantité de l'ordre de :

- et 2,
- 30 à 7,
- 0,6 à 1,2 % du poids de la charge pour les exemples 1
 - 0,8 à 1,4 % du poids de la charge pour les exemples 3
 - 2,5 à 5 % pour l'exemple 8,
 - 0,8 à 1,3 % pour l'exemple 9.

Exemple 1 :

En fonderie, pour la coulée de pièces d'acier, on sait
35 que les liants les plus répandus, à savoir les résines de type furane (ou furanique) ou
phénolique, ne donnent pas complète satisfaction, ni sur le plan de l'aspect des
pièces (réaction moule/métal peu favorable), ni sur le plan des criques, car les
noyaux de grains de sable agglomérés, trop durs à chaud, contrarient le retrait des

pièces. Ces inconvénients se traduisent par de longues heures de réparations par soudure.

Par contre, si l'on utilise un liant composite tel que préconisé par la présente invention, il devient possible d'associer au liant primaire un liant secondaire qui, en donnant de la souplesse à chaud, évitera l'apparition des criques. Le liant secondaire est dans ce cas avantageusement choisi parmi les résines naturelles, les résines synthétiques thermoplastiques, ou encore parmi les talloils dont les teneurs en acides résiniques peuvent être choisies en fonction du but à atteindre.

Cependant, si le liant secondaire ci-dessus défini est ajouté tel quel à la charge de sable, en plus du liant primaire (résine furane ou résine phénolique), la structure rigide de ce dernier reste prédominante et le manque de souplesse à chaud persiste, provoquant ainsi le défaut de criques.

En variante, si le liant secondaire remplace une partie du liant primaire, le résultat de souplesse souhaité peut être atteint, mais les caractéristiques mécaniques du sable des moules ou des noyaux sont alors si faibles, du fait des incompatibilités physiques entre les deux liants qui forment en quelque sorte un mélange hétérogène, que les opérations de moulage et de coulée ne peuvent pas se dérouler correctement, ni sans risque pour la qualité des pièces à réaliser.

Par sa mise en oeuvre, l'invention prend ici toute son importance puisque, à partir du moment où le liant secondaire est correctement modifié, il devient entièrement compatible avec la résine constituant le liant primaire. De ce fait, les qualités agglomérantes du liant composite ainsi formé, qui allie caractéristiques mécaniques et souplesse à chaud, permettent d'éviter les criques des pièces en acier.

D'une manière générale, pour cette application spécifique, le liant secondaire "modifié" est donc une résine ou un talloil émulsifié avec une base minérale (par exemple baryte, chaux, lithine, soude, potasse, ou leurs sels, alcoolates alcalins) ou avec une base organique (par exemple amine, ammoniacque).

Pour exemple, pour obtenir un liant composite destiné à la fonderie de moulage d'acier, on mélange à température ambiante ou à une température ne dépassant pas 50°C environ, de manière à ne pas altérer la résine constituant le liant primaire :

- 65 parties de résine phénolique, type résol, ou de résine furanique,
- 30 parties de talloil à 35 % d'acides résiniques,
- 5 parties de triéthanolamine,

en prenant soin, de préférence, de bien fabriquer le savon de talloil avant d'y introduire la résine phénolique ou furanique.

On obtient alors un liant composite parfaitement homogène, présentant d'excellentes qualités de mouillage vis-à-vis des charges minérales, et apportant au liant primaire (résine phénolique ou furanique) les propriétés absentes recherchées, dues au talloil qui améliore l'état de surface des moules et
5 noyaux réalisés, et, par suite, celui des pièces coulées.

En outre, la présence des acides résiniques du talloil permet d'éviter le défaut de criques qui est présent à coup sûr lorsque l'on utilise la seule résine phénolique ou furanique car, pour être thermoplastiques, les acides résiniques donnent une certaine souplesse à chaud au noyau formé de la masse de
10 grains de sable agglomérés par le liant composite répondant à la formule donnée ci-dessus.

Exemple 2 :

Pour second exemple, toujours pour obtenir un liant composite destiné à la fonderie de moulage d'acier, on réalise un mélange de :
15 - 65 parties de résine phénolique, type résol, ou de résine furanique,
- 30 parties de colophane,
- 5 parties de triéthanolamine.

Ce mélange donne les mêmes résultats sur le plan de la qualité des pièces coulées, mais avec encore une plus grande souplesse à chaud
20 apportée par la thermoplasticité de la colophane. Une telle thermoplasticité permet alors de résoudre le défaut de criques dans les aciers alliés et fortement alliés qui sont réputés être encore plus sensibles que les aciers ordinaires à ce type de défaut.

Exemple 3 :

En fonderie, pour la coulée de pièces de fonte, on sait
25 que, quels que soient les liants utilisés (résines furanes, phénoliques, uréthanes, époxy ou acryliques), lesdits liants sont toujours en proportions trop faibles pour produire un dégagement carboné suffisant et pour assurer à eux seuls le bel aspect des pièces coulées, d'où la nécessité exposée en préambule de passer une couche
30 d'un enduit réfractaire qui, un peu à la manière d'une peinture, évite l'aspect granuleux en surface de la pièce coulée. Des additions de liants secondaires hydrocarbonés riches en carbone, commercialisés sous la marque "Conradson", seraient de nature à résoudre le problème. Malheureusement une incompatibilité de nature entre ces liants hydrocarbonés et les résines employées rend obligatoire
35 l'emploi des liants hydrocarbonés en quantités importantes, et les dégagements gazeux qui s'ensuivent lors de la coulée rendent une telle pratique impossible; à la fois pour des questions d'environnement et pour des risques de défauts sur pièces occasionnés par les accumulations de gaz à certains endroits des moules.

Ici encore, la modification par saponification du liant

secondaire hydrocarboné d'origine avec une base appropriée permet alors son émulsification avec le liant primaire traditionnel et donne au liant composite ainsi réalisé des propriétés de mouillage de la charge siliceuse telles que les quantités de liant hydrocarboné nécessaires pour obtenir de belles pièces, sans avoir à passer de
5 couche d'enduit sur les moules et noyaux, sont fortement réduites. Le dégagement gazeux nuisible est bien sûr lui aussi réduit d'autant.

Pour exemple, un excellent liant composite permettant de couler des pièces de fonte sans interposition d'une couche d'enduit réfractaire est obtenu en mélangeant à 60/70°C :

- 10 - 60 parties de résine furanique à 70 % d'alcool furfurylique, ou de résine phénolique type résol,
- 35 parties de brai mou distillant entre 300 et 360°C, et riche en carbone "Conradson",
- 5 parties de morpholine.

15 Exemple 4 :

Pour la fonderie de fonte, on obtient par exemple un autre liant composite par mélange à 50°C de :

- 70 parties de résine furanique à 70 % d'alcool furfurylique et 30 % de résine urée-formol, ou de résine phénolique, type résol,
 - 20 - 26 parties d'huile de lin,
 - 4 parties de triisopropanolamine,
- en prenant soin de bien fabriquer le savon d'huile de lin par saponification avant d'y introduire les résines constituant le liant primaire de base approprié à la charge de sable à agglomérer.

25 On obtient alors un liant composite présentant les avantages des résines furaniques, mais possédant en plus un meilleur mouillage des charges minérales (sable, zircon, chamotte, par exemple) et donnant aux pièces coulées un aspect très amélioré grâce à la présence de l'huile de lin qui, durant la coulée, se transforme en carbone venant faire un écran protecteur à l'interface
30 moule/métal.

Exemple 5 :

Pour la fonderie de fonte, des résultats intéressants du point de vue de la qualité des pièces coulées sans couche d'enduit sont également obtenus en mélangeant à 50/60°C :

- 35 - 70 parties de résine phénolique ou furanique,
- 26,5 parties d'huile de sardine hydrogénée,
- 3,5 parties de diisopropanolamine.

Ce liant composite donne des qualités de pièces coulées sensiblement identiques à celles obtenues dans l'exemple n° 4.

Exemple 6 :

Toujours pour la fonderie de fonte, un liant composite particulièrement intéressant du point de vue de la qualité des pièces coulées est obtenu en mélangeant :

- 5 - 65 parties de résine phénol-urée-furane à 65 % d'alcool furfurylique,
- 22 parties de maléate de talloil estérifié par le pentaérythritol,
- 10 parties de résine de coumarone-indène,
- 3 parties de triéthanolamine.

10 Ce liant composite fournit en effet, au moment de la coulée, un dégagement carboné progressif qui forme un écran gazeux à faible pression à l'interface moule/métal, ce qui assure un bel aspect de surface des pièces, même sans passage de couche.

Il est à noter que ce liant composite a pour particularités :

- 15 - d'être formé d'un liant primaire et de deux liants secondaires, dont au surplus l'un a été modifié par estérification avant d'être modifié par saponification,
- d'être finalement modifié par saponification à l'aide d'une relativement faible quantité de triéthanolamine.

Exemple 7 :

En fonderie de fonte et d'acier, l'usage des résines de type polyuréthane est assez répandu. Cependant, à l'exception des pièces minces, l'application d'une couche d'enduit est tout aussi indispensable. Un liant composite comprenant :

- 25 - 40 parties de résine high-ortho phénolique,
 - 40 parties d'isocyanate,
 - 18 parties de talloil,
 - 2 parties de diisopropanolamine,
- 30 donnera des pièces, même massives, présentant de bonnes qualités de surface sans l'utilisation d'un enduit.

Exemple 8 :

En fonderie de fonte et d'acier, on sait aussi que l'usage des liants silicatés, produits très hygroscopiques, est en régression du fait des mauvaises caractéristiques de déburrage des noyaux et de la reprise d'humidité de ceux-ci. Or, l'emploi de silicate est intéressant dans la mesure où il permet de durcir la masse granuleuse après agglomération de ses grains par un courant de gaz carbonique CO². Il a été constaté, conformément à l'invention, que l'addition au liant primaire d'un liant secondaire modifié et approprié permet de limiter la quantité de silicate, tout en conservant tous les avantages de ce liant primaire, et en particulier celui de durcir par un courant de CO², et de surcroît en apportant les

caractéristiques mécaniques complémentaires nécessaires ainsi qu'une protection contre la reprise d'humidité et une meilleure destruction après la coulée.

Un mélange conforme à l'invention et utilisable dans un tel procédé de durcissement par CO_2 est obtenu en mélangeant :

- 5 - 70 parties de silicate de soude,
- 27 parties de talloil,
- 3 parties de triéthanolamine.

10 Ce mélange donne un liant qui réagit bien et rapidement au CO_2 , qui présente un bel aspect de surface sur les moules et noyaux, et qui assure une parfaite résistance au stockage avant coulée, même en ambiance humide, ce qui n'est pas le cas habituellement.

Les pièces coulées présentent un bel aspect de surface grâce à la présence de talloil et, surtout, le déburrage des noyaux est grandement amélioré, alors qu'avec le silicate de soude seul il est très mauvais.

15 Exemple 9 :

En fonderie de fonte et d'acier, un autre exemple de liant composite conforme à l'invention, permettant le moulage et le noyautage selon le procédé commercialisé sous la marque "Hardox" qui consiste à agglomérer une charge de grains réfractaires mélangée à un liant et durcie par gazage à l'anhydride sulfureux SO_2 , est remarquable en ce qu'il comprend :

- 20 - 80 parties de résine furane à haute réactivité, c'est-à-dire fortement prépolymérisée, ou encore 80 parties de résine époxy ou de résine acrylique,
- 17,45 parties de talloil ou de talloil estérifié par le pentaérythritol ou par la glycérine,
- 25 - 2,55 parties de triisopropanolamine.

30 Ce liant composite permet d'obtenir de très beaux noyaux ou moules, présentant un brillant de surface parfait, améliorant sensiblement l'aspect des pièces coulées, et cela sans avoir recours au passage d'une "couche" quelconque. Ce brillant est dû au fait que la résine furane à haute réactivité (ou la résine époxy, ou la résine acrylique) et le talloil ont tous les deux un fort pouvoir mouillant.

35 Par ailleurs, un tel liant composite présente un aspect lubrifiant qui facilite le démoulage des moules et noyaux réalisés selon ce procédé ; en outre, il diminue considérablement l'encrassement des outillages (modèles et boîtes à noyaux), ce qui a pour avantage d'améliorer la productivité.

Exemple 10 :

En fonderie de fonte, en moulage dit "à vert", ou encore "green sand", utilisé pour la fabrication des petites pièces de grande série, l'usage

des sables synthétiques à base d'argile, notamment de bentonite à hauteur de 4 à 6 % en poids par rapport au poids de sable, et d'eau est très répandu. Souvent modifiés par une addition de 0,5 à 1,5 % d'agents stabilisateurs d'humidité, tels que les dextrines, amidons et alginates par exemple, ces sables servent aussi bien en
5 moulage qu'en noyautage. Malgré tout, l'antagonisme consécutif aux caractéristiques de tenue à sec, d'une part, et à la faible humidité nécessaire pour ne pas provoquer des défauts sur les pièces, d'autre part, oblige à des compromis qui sont rarement satisfaisants. Ainsi, il est fréquemment utilisé des additifs carbonés solides, sous forme de houille pulvérisée ou de brai de pétrole par exemple, pour apporter aux
10 liants primaires le dégagement carboné nécessaire à la réalisation de belles pièces, sans couche d'enduit intermédiaire.

Toutefois, si, conformément à l'invention, on ajoute de 0,3 à 1,5 % d'un liant secondaire modifié au liant primaire (argile naturelle, ou bentonite additionnée ou non d'un amylacé), il est possible de mieux encore enrober
15 le sable, avec moins d'eau, et d'obtenir ainsi des pièces d'une parfaite qualité, ce que ne permettent pas les compromis classiques (si le sable est régénéré au lieu d'être neuf, et donc contient déjà un résidu de liant secondaire modifié, l'addition de 0,05 à 0,2 % de ce liant secondaire sera généralement suffisante).

Par exemple, un mélange comprenant :

- 20 - 70 parties de talloil (ou autre huile végétale),
 - 24 parties de résine phénolique de type résol,
 - 6 parties de potasse,
- donne un additif liquide qui, à titre de liant secondaire, remplace avantageusement les additifs carbonés solides et qui présente plusieurs avantages :
- 25 a) absence totale de toxicité lors de la coulée des pièces, à la différence de la toxicité des coulées selon les techniques anciennes due au fait que le brai de pétrole et la houille pulvérisée dégagent au moment de la coulée du benzopyrène, qui est un produit hautement cancérigène,
 - b) présentation liquide, donc facile à doser, et propre contrairement aux noirs et
30 aux brais en poudre,
 - c) meilleur mouillage du sable, permettant des taux d'utilisation plus faibles à résultat égal,
 - d) bel aspect de surface des pièces, avec une meilleure régularité, le dégagement gazeux carboné se faisant beaucoup plus progressivement, donc avec moins de
35 pression, et évitant ainsi les défauts dus aux gaz qui apparaissent souvent en moulage "à vert" lorsque l'addition de produit carboné est un peu trop forte.

Curieusement, le liant secondaire correspondant à la formulation exprimée ci-dessus donne également des résultats techniques très intéressants en fonderie d'acier. En effet, d'une part les propriétés mouillantes de

cet additif améliorent le "serrage", donc l'aspect de surface des moules (ce qui se retrouvera sur la surface de la pièce coulée), et d'autre part le dégagement gazeux est si progressif lors de la coulée qu'il ne réagit pas avec le métal liquide, mais constitue seulement un "écran" qui protège le sable du métal, donnant ainsi des
5 pièces d'une qualité et d'un aspect très nettement améliorés.

Exemple 11 :

Pour la fabrication des masses de bouchage pour trous de coulée de hauts fourneaux, on sait que les liants primaires traditionnels à base de goudron de houille, utilisés à fort pourcentage, présentent de tels risques de
10 pollution et de toxicité que les réglementations de différents pays prévoient leur interdiction.

On a vu qu'il a été proposé de remplacer le liant à base de goudron par des liants à base de résines diverses et en particulier de résines formo-phénoliques.

15 Cette nouvelle technique, quelles que soient les résines de substitution employées, préconise toujours une addition de 12 à 15 % de liant primaire pour atteindre le résultat désiré avec, en corollaire, une addition de solvants et de plastifiants qui ajoutent des matières volatiles.

20 En revanche, par application de la présente invention, il devient possible d'obtenir une masse de bouchage très riche en matières réfractaires et ne comportant que 6 à 10 % de liant composite (primaire + secondaire).

A titre d'exemple, un excellent liant composite pour masse de bouchage pour haut fourneau est obtenu en émulsionnant :

- 52 parties de résine furanique, ou de résine phénolique type résol,
- 25 - 40 parties de talloil,
- 8 parties de potasse.

30 Le liant composite comprenant une résine furane et le savon de talloil, obtenu par saponification du talloil par la potasse, donne les caractéristiques mécaniques recherchées avec moitié moins de liant et sans autre addition de solvant, de plastifiant ou d'agent mouillant.

Autrement dit, la masse réfractaire ainsi réalisée avec 6 à 10 % du liant composite conforme à l'invention possède toutes les qualités requises, à savoir :

- a) facilité d'extrusion,
- 35 b) bonne tenue à la chaleur jusqu'à 120/130°C,
- c) prise rapide au-delà de 200°C assurant une meilleure productivité du haut fourneau,
- d) force de liaison élevée à haute température,

- e) absence de poches gazeuses nuisibles,
- f) environnement sain grâce à la suppression des émissions volatiles nuisibles et toxiques,
- g) bonne résistance à l'érosion par la fonte liquide et le laitier,
- 5 h) conservation de la masse au stockage prolongée de plusieurs mois.

Toutes ces qualités, souvent contradictoires, sont apportées par :

- le pouvoir mouillant et émulsifiant particulièrement efficace du liant secondaire modifié (en l'occurrence le savon de talloil) qui permet
- 10 de diminuer de moitié la quantité totale de liant,
- le choix d'un liant secondaire modifié ne renfermant aucune substance toxique à froid comme à chaud,
- la parfaite compatibilité entre le liant primaire et le
- 15 liant secondaire modifié, laquelle permet d'enrober convenablement la masse réfractaire avec très peu de liant, tout en lui donnant une plasticité exemplaire et qui reste constante durant tout le stockage de la masse du fait qu'il n'est pas nécessaire d'avoir recours à l'usage d'un solvant.

Exemple 12 :

- 20 Une autre masse de bouchage pour trous de coulée de hauts fourneaux, répondant excellentement aux nouvelles normes d'hygiène imposées, peut être obtenue en utilisant une résine phénolique additionnée d'un savon de talloil et, éventuellement, d'un savon de brai de talloil.

- 25 Normalement, selon la technique classique décrite dans les brevets FR-A-2.232.596 et FR-A-2.353.642, les liants primaires résineux, et principalement la résine phénolique, sont utilisés à raison de 10 à 15 % (éventuellement en combinaison avec d'autres liants secondaires qui n'ont subi aucune modification conforme à l'invention), introduisant par là-même des quantités importantes de phénol libre qui présente, tant à froid qu'à chaud, une certaine toxicité, bien que moindre que celle des goudrons.

- 30 Par contre, en mettant en oeuvre la présente invention, il est possible d'incorporer, en tant que liant primaire, des quantités de résine phénolique très faibles, de l'ordre de 3 à 6 % en poids relativement à la charge, tout en obtenant, grâce au liant secondaire modifié, ajouté en quantité de l'ordre de 1 à 6 % en poids relativement à la charge, les qualités techniques désirées.
- 35 L'utilisation de résine phénolique devient alors totalement inoffensive pour les utilisateurs.

De plus, dans le cas de l'emploi d'une résine phénolique de type résol, qui donne généralement les résultats les plus convaincants à quantité

égale, la technique utilisée conformément à la présente invention apporte un avantage supplémentaire.

En effet, les résols ont le regrettable défaut de mal se conserver dans le temps, et par conséquent la durée de vie des masses de bouchage préparées avec ce type de résine est très limitée dans le temps. Avec l'utilisation d'un liant secondaire modifié et approprié, tel l'un de ceux préconisés dans la présente invention, il devient facile d'obtenir des durées de conservation de l'ordre de plusieurs mois.

Ainsi, un liant composite pour masse de bouchage pour haut fourneau est obtenu en mélangeant :

- 62 parties de résine phénolique type résol,
- 33 parties d'huile de maïs,
- 5 parties de triéthanolamine.

Ce liant composite, additionné aux réfractaires habituels servant à confectionner les masses de bouchage (argile, alumine, silice, carbure de silicium, chamotte, graphite, par exemple), est utilisé en remplacement de l'habituel goudron avec un temps de durcissement amélioré, une excellente résistance mécanique et chimique au laitier.

A titre indicatif, lorsqu'il est utilisé 25 % de goudron pour agglomérer une certaine masse, il sera utilisé de 12 à 15 % de résine phénolique classique, plus des liants secondaires non compatibles avec cette résine, par application d'une des techniques préconisées selon les brevets FR-A-2.232.596 ou FR-A-2.353.642.

Compte tenu des excellentes qualités de mouillage et filmogènes du liant composite proposé ci-dessus, vis-à-vis des charges réfractaires utilisées, une addition de 4 à 10 % de ce liant composite est suffisante.

Ce liant est par ailleurs totalement non toxique, contrairement aux goudrons et aux résines phénoliques utilisés à fort pourcentage.

De plus, la conservation de la masse au stockage se trouve prolongée de plusieurs mois comparativement à celle d'une masse mélangée à une résine phénolique classique sans liant secondaire approprié.

Exemple 13 :

En fonderie, comme en réfractaire pour la fabrication de masses de bouchage, un liant composite très polyvalent sera obtenu en émulsionnant :

- 60 parties de résine furane ou phénolique,
- 35 parties de talloil à 25/30 % d'acides résiniques,
- 5 parties de lithine (hydrate de lithium).

Il sera toujours préférable de fabriquer le savon alcalin lithine-talloil avant d'introduire la résine, ceci afin d'obtenir une homogénéité parfaite entre les deux composants.

Un tel liant composite présente des qualités de mouillage excellentes sur les différentes charges réfractaires (alumine, bauxite, carbone, corindon, magnésie, mullite, nitrure, silice, silicate de zirconium, par exemple) ou encore métalliques (chromite, grenaille métallique, oxyde de fer, par exemple).

Exemple 14 :

Dans la fabrication des briques réfractaires ou des pisés synthétiques, les différents liants composites décrits dans les exemples 1 à 13 apportent dans tous les cas des qualités de mouillage très supérieures à celles que peut apporter une résine seule ou un silicate alcalin ou organique.

Ces qualités de mouillage se retrouvent, quelle que soit la nature de la charge réfractaire (acide, neutre ou alcaline).

Selon les résistances mécaniques imposées par les applications particulières envisagées, de tels briques ou pisés seront réalisés avec une addition allant de 3 à 30 % du liant composite, ledit pourcentage étant directement lié à la finesse de grain du réfractaire ou du mélange de réfractaires utilisés, ainsi qu'à la réaction chimique propre à leur nature, ceci en particulier avec les charges réfractaires alcalines.

Toutefois, ce pourcentage sera toujours inférieur à celui qui aurait été utilisé avec la même résine primaire, sans l'addition du savon formé par le liant secondaire.

Ainsi, un pisé composé principalement de 88 parties de silice et de 12 parties de carbone sera lié avec 10 à 12 % de liant composite conforme à l'invention, alors que la résine primaire seule aurait dû, selon les techniques actuelles, être utilisée selon une quantité de l'ordre de 15 et 20 % pour obtenir la même agglomération, mais ceci avec davantage de fumées, dues à la combustion du liant, et avec un coût plus élevé.

Exemple 15 :

Grâce à la mise en oeuvre de l'invention, une autre application devient possible dans la fabrication de briques et de pisés. Dans ces utilisations, il devient de plus en plus fréquent d'utiliser des résines phénoliques de type novolaque en solution dans de l'alcool furfurylique. Malheureusement, de tels mélanges restent réservés à des applications particulières du fait de leur coût élevé.

Ils voient désormais leurs possibilités s'élargir avec la présente invention, et ceci pour deux raisons :

- la résine novolaque, seule utilisable jusqu'alors du

point de vue conservation, peut être remplacée par une résine de type résol plus efficace en moindre pourcentage,

- le liant secondaire modifié apporte des qualités de mouillage des charges réfractaires alcalines (magnésie ou autre) telles que la quantité de liant globale nécessaire devient des plus raisonnable et économique.

5 Dans la plupart des exemples précités, il a été proposé de réaliser le savon, c'est-à-dire le liant secondaire, séparément et préalablement à son mélange avec le liant primaire. Ce mode de réalisation n'est toutefois aucunement limitatif. Ainsi, dans tous les cas où la résine du liant primaire est du type à condensation alcaline (phénolique, urée formol, furanique par exemple), c'est
10 -à-dire pour simplification la quasi totalité des résines à l'exception des novolaques, il est également possible d'utiliser le liant secondaire comme agent de condensation lors de la fabrication du liant primaire : le liant composite constitué "de la résine à condensation alcaline, du produit carboné saponifiable et de la base" est alors réalisé en une seule opération.

15 Quant à l'introduction du liant secondaire dans la masse à durcir, il est bien clair qu'elle peut se faire :

- soit en ajoutant ledit liant secondaire à la masse de la charge et du liant primaire, avant durcissement de la charge,
- soit en ajoutant ledit liant secondaire au liant primaire avant son mélangeage à la
20 charge, lors de la fabrication dudit liant primaire ainsi qu'il vient d'être vu, pour former en une seule opération le liant composite, ou après fabrication séparée dudit liant primaire,
- soit en ajoutant ledit liant secondaire à la charge avant l'incorporation du liant primaire, ou encore pendant ladite incorporation, cette fois encore le liant primaire
25 ayant été fabriqué séparément du liant secondaire ou en même temps pour, ainsi qu'il vient d'être vu, former en une seule opération le liant composite.

REVENDEICATIONS

1. Composition réfractaire, prête au durcissement à froid ou à chaud, du type comprenant : a) une charge de grains minéraux réfractaires à hautes caractéristiques mécaniques, par exemple de silice, d'alumine, de carbone, b) au moins un liant primaire ou principal, de type therm durcissable, pour agglomérer entre eux les grains de ladite charge, approprié en conséquence à ladite charge, et c) au moins un liant secondaire destiné à améliorer et/ou à corriger les défauts du liant primaire, ladite composition étant notamment destinée à la fabrication de moules et de noyaux pour la fonderie, à la fabrication de briques et de pisés et à la fabrication de masses de bouchage pour trous de coulée de hauts fourneaux, et étant caractérisée en ce que le liant secondaire est obtenu par saponification d'un produit carboné présentant un indice d'acide suffisant pour être modifiable par saponification, ledit liant secondaire, par ses propriétés émulsifiantes propres, étant ainsi rendu compatible avec le liant primaire therm durcissable.
2. Composition réfractaire selon la revendication 1, caractérisée en ce que le produit carboné modifiable par saponification est choisi parmi les résines naturelles ou synthétiques, et/ou parmi les huiles végétales, animales ou synthétiques, et/ou parmi les acides gras ou les acides résiniques desdites huiles.
3. Composition réfractaire selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que l'indice d'acide du produit carboné modifiable par saponification est compris entre 40 et 300.
4. Composition réfractaire selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le produit carboné a été estérifié, préalablement à l'opération de saponification.
5. Composition réfractaire selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le liant secondaire constitue en poids entre 10 et 60 % du liant composite (primaire(s) + secondaire(s)).
6. Liant secondaire destiné, en mélange avec au moins un liant primaire ou principal, de type therm durcissable, à agglomérer entre eux les grains d'une charge de grains minéraux réfractaires à hautes caractéristiques mécaniques, par exemple de silice, d'alumine, de carbone, caractérisé en ce qu'il est obtenu par saponification d'un produit carboné présentant un indice d'acide suffisant pour être modifiable par saponification.
7. Liant secondaire selon la revendication 6, caractérisé en ce que le produit carboné modifiable par saponification le constituant est choisi parmi les résines naturelles ou synthétiques, et/ou parmi les huiles végétales,

animales ou synthétiques, et/ou parmi les acides gras ou les acides résiniques desdites huiles.

8. Liant secondaire selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que l'indice d'acide du produit carboné modifiable par saponification est compris entre 40 et 300.

9. Liant secondaire selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce qu'il a été soumis à une estérification, préalablement à l'opération de saponification.

10. Liant composite destiné à agglomérer entre eux les grains d'une charge de grains minéraux réfractaires à hautes caractéristiques mécaniques, par exemple de silice, d'alumine, de carbone, ledit liant composite comprenant en mélange au moins un liant primaire ou principal, de type thermodurcissable, approprié à la charge à agglomérer, et au moins un liant secondaire, caractérisé en ce que ledit liant secondaire est obtenu par saponification d'un produit carboné présentant un indice d'acide suffisant pour être modifiable par saponification, ledit liant secondaire, par ses propriétés émulsifiantes propres, étant ainsi rendu compatible avec le liant primaire thermodurcissable.

11. Liant composite selon la revendication 10, caractérisé en ce que le produit carboné modifiable par saponification, constituant après saponification le liant secondaire, est choisi parmi les résines naturelles ou synthétiques, et/ou parmi les huiles végétales, animales ou synthétiques, et/ou parmi les acides gras ou les acides résiniques desdites huiles.

12. Procédé de fabrication d'un liant composite selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que le produit carboné modifiable par saponification, constituant après saponification le liant secondaire, est utilisé en substitution totale ou partielle de l'agent de condensation normalement utilisé dans l'élaboration d'une résine de condensation alcaline destinée à constituer le liant primaire, et conduisant ainsi à la création d'un type nouveau de liant hybride mais homogène, aux caractéristiques nouvelles et aux propriétés mouillantes améliorées.

13. Procédé de préparation, en vue de son durcissement, d'une composition réfractaire du type comprenant : a) une charge de grains minéraux réfractaires à hautes caractéristiques mécaniques, par exemple de silice, d'alumine, de carbone, b) au moins un liant primaire ou principal, de type thermodurcissable, approprié à l'agglomération des grains de la charge en question, et c) au moins un liant secondaire destiné à améliorer et/ou à corriger les défauts du liant primaire, ladite composition étant notamment destinée à la fabrication de moules et de noyaux pour la fonderie, à la fabrication de briques et de pisés et à la fabrication de masses de bouchage pour trous de coulée de hauts fourneaux, ledit

- procédé étant caractérisé en ce que l'on ajoute, soit à la masse de la charge et du liant primaire, avant durcissement de la charge, soit au liant primaire avant son mélangeage à la charge, soit à la charge avant ou pendant l'incorporation du liant primaire, un liant secondaire obtenu par saponification d'un produit carboné présentant un indice d'acide suffisant pour être modifiable par saponification, ledit liant secondaire, par ses propriétés émulsifiantes propres, étant ainsi rendu compatible avec le liant primaire.
- 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 89/00682

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ : C 04 B 35/66, C 04 B 35/00, B 22 C 1/22, B 22 C 1/24		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	C 04 B, B 22 C	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No ¹³
X	WPI Data Base, Acc Nr: 85-113467/19, & JP,A,60054967 (NIPPON SYNTH CHEM IND) 29 March 1985 , see the abstract ---	1,2,4,6,7, 9-11,13
X	EP,A, 0220491 (KURARAY CO.LTD) 6 May 1987 see claims 1-19; page 7, lines 7-20 ---	6,7,9-11
A	EP,A, 0269788 (RÜTGERSWERKE AG) 8 June 1988 see claims 1-10; pages 4,5 ---	1-13
A	US,A, 4765950 (K.P. JOHNSON) 23 August 1988 see claims 1-22 ---	1-13
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "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 "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. "A" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
6 April 1990 (06.04.90)	10 May 1990 (10.05.90)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 8900682

SA 33637

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 02/05/90
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0220491	06-05-87	JP-A- 62070254	31-03-87
		JP-A- 62070255	31-03-87
		JP-A- 62070256	31-03-87
		JP-A- 62070257	31-03-87
EP-A- 0269788	08-06-88	DE-A- 3637720	11-05-88
US-A- 4765950	23-08-88	EP-A- 0311407	12-04-89
		JP-A- 1129902	23-05-89

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N°

PCT/FR 89/00682

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB ⁵ : C 04 B 35/66, C 04 B 35/00, B 22 C 1/22, B 22 C 1/24		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB ⁵	C 04 B, B 22 C	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie [*]	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
X	WPI Data Base, Acc No: 85-113467/19, & JP, A, 60054967 (NIPPON SYNTH CHEM IND) 29 mars 1985 see the abstract --	1,2,4,6,7,9-11,13
X	EP, A, 0220491 (KURARAY CO. LTD) 6 mai 1987 voir revendications 1-19; page 7, lignes 7-20 --	6,7,9-11
A	EP, A, 0269788 (RUTGERSWERKE AG) 8 juin 1988 voir revendications 1-10; pages 4,5 --	1-13
A	US, A, 4765950 (K.P. JOHNSON) 23 août 1988 voir revendications 1-22 -----	1-13
[*] Catégories spéciales de documents cités: ¹¹ « A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent « E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date « L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) « O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens « P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée « T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention « X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive « Y » document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier. « & » document qui fait partie de la même famille de brevets		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
6 avril 1990	10.05.90	
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé  MISS T. TAZELAAR	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 8900682
SA 33637

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 02/05/90
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0220491	06-05-87	JP-A- 62070254	31-03-87
		JP-A- 62070255	31-03-87
		JP-A- 62070256	31-03-87
		JP-A- 62070257	31-03-87
EP-A- 0269788	08-06-88	DE-A- 3637720	11-05-88
US-A- 4765950	23-08-88	EP-A- 0311407	12-04-89
		JP-A- 1129902	23-05-89

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82