

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 666**

51 Int. Cl.:

B22C 1/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09706370 .5**

96 Fecha de presentación: **30.01.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2249982**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.11.2010**

54 Título: **USO DE DIÉSTERES DE ÁCIDO ALCANODIOLCARBOXÍLICO RAMIFICADOS EN AGLUTINANTES PARA LA FUNDICIÓN A BASE DE POLIURETANO.**

30 Prioridad:
01.02.2008 DE 102008007181

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.01.2012

73 Titular/es:
**ASK Chemicals GmbH
Reisholzstrasse 16-18
40721 Hilden, DE**

72 Inventor/es:
**PRIEBE, Christian y
KOCH, Dieter**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 372 666 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de diésteres de ácido alcanodiolcarboxílico ramificados en aglutinantes para la fundición a base de poliuretano

La invención se refiere a una mezcla de material de moldeo para la producción de cuerpos moldeados para la industria de la fundición, a un procedimiento para la producción de un molde de colada usando la mezcla de material de moldeo, a un molde de colada, así como al uso del molde de colada para la colada de metales.

Los moldes de colada para la producción de cuerpos metálicos se producen esencialmente en dos formas de realización. Un primer grupo lo forman los denominados machos y moldes. A partir de éstos se monta el molde de colada, que representa esencialmente una forma negativa de la pieza colada que va a producirse, sirviendo los machos para formar espacios huecos en el interior de la pieza colada, mientras que los moldes forman la delimitación externa. A menudo los espacios huecos internos se forman por machos, mientras que el contorno externo de la pieza colada se prepara mediante un molde de arena verde o una coquilla de acero. Un segundo grupo lo forman cuerpos huecos, las denominadas mazarotas, que actúan como depósito de compensación. Éstos captan metal líquido, encargándose mediante medidas correspondientes de que el metal permanezca más tiempo en la fase líquida que el metal que se encuentra en el molde de colada que forma el molde negativo. Si el metal solidifica en el molde negativo, puede fluir metal desde el depósito de compensación, para compensar la contracción de volumen que se produce durante la solidificación del metal.

Los moldes de colada están compuestos por un material ignífugo, por ejemplo arena de cuarzo, cuyos granos tras desmoldar el molde de colada se unen mediante un aglutinante adecuado, para garantizar una resistencia mecánica suficiente del molde de colada. Para la producción de los moldes de colada se usa por tanto un material básico de moldeo ignífugo, que se mezcla con un aglutinante adecuado. La mezcla de material de moldeo obtenida a partir del material básico de moldeo y el aglutinante se encuentra preferiblemente en una forma rociable, de modo que se llena un molde hueco adecuado y allí puede espesarse. Mediante el aglutinante se genera una cohesión firme entre las partículas del material básico de moldeo, de modo que el molde de colada obtiene la estabilidad mecánica necesaria.

Para la producción de los moldes de colada pueden utilizarse aglutinantes tanto orgánicos como inorgánicos, cuyo endurecimiento puede tener lugar mediante procedimientos en frío o en caliente. Como procedimientos en frío se denominan a este respecto procedimientos, que se realizan esencialmente a temperatura ambiente sin calentamiento de la mezcla de material de moldeo. El endurecimiento tiene lugar a este respecto en la mayoría de los casos mediante una reacción química, que puede desencadenarse por ejemplo porque se conduce un catalizador gaseoso a través de la mezcla de material de moldeo que debe endurecerse, o añadiendo a la mezcla de material de moldeo un catalizador líquido. En los procedimientos en caliente se calienta la mezcla de material de moldeo tras la conformación hasta una temperatura suficientemente elevada como para expulsar el disolvente contenido en el aglutinante, o para iniciar una reacción química, mediante la que se endurece el aglutinante por reticulación.

En la actualidad se utilizan para la producción de los moldes de colada con frecuencia aglutinantes orgánicos, tales como por ejemplo aglutinantes de poliuretano, de resina de furano o de epoxiacrilato, en los que el endurecimiento del aglutinante tiene lugar mediante la adición de un catalizador. Los aglutinantes a base de poliuretanos están constituidos en general por dos componentes, conteniendo un primer componente una resina fenólica y un segundo componente un poliisocianato. Estos dos componentes se mezclan con el material básico de moldeo y la mezcla de material de moldeo se introduce mediante apisonado, soplado, inyección por chorro u otro procedimiento en un molde, se espesa y a continuación se endurece. Según el procedimiento, con el que se incorpora el catalizador a la mezcla de material de moldeo, se diferencia entre el "procedimiento sin cocción de poliuretano" (*No-Bake*) y el "procedimiento de caja fría de poliuretano" (*Cold-Box*).

En el procedimiento sin cocción se introduce un catalizador líquido, en general una amina terciaria líquida, en la mezcla de material de moldeo, antes de que ésta se introduzca en un molde y se endurezca. Para la producción de la mezcla de material de moldeo se mezclan resina fenólica, poliisocianato y catalizador de endurecimiento con el material básico de moldeo ignífugo. A este respecto puede procederse por ejemplo de tal manera que el material básico de moldeo se envuelva en primer lugar con un componente del aglutinante, y entonces se añade el otro componente. El catalizador de endurecimiento se añade a este respecto a uno de los componentes. La mezcla de material de moldeo completamente preparada debe presentar un tiempo de procesamiento suficientemente largo, de modo que la mezcla de material de moldeo puede deformarse de manera plástica durante suficiente tiempo y pueda procesarse para dar un cuerpo moldeado. La polimerización debe ocurrir para ello de manera correspondientemente lenta, de modo que no tenga lugar ya en los recipientes de reserva o en los conductos de alimentación un endurecimiento de la mezcla de material de moldeo. Por otro lado el endurecimiento no puede tener lugar de manera demasiado lenta, para conseguir un rendimiento suficientemente elevado en la producción de los moldes de colada. Puede influirse en el tiempo de procesamiento por ejemplo mediante la adición de retardadores, que ralentizan el endurecimiento de la mezcla de material de moldeo. Un retardador adecuado es por ejemplo oxiclورو de fósforo.

En el procedimiento de caja fría se introduce la mezcla de material de moldeo en primer lugar sin catalizador en un molde. A través de la mezcla de material de moldeo se conduce a continuación una amina terciaria gaseosa, que dado el caso puede estar mezclada con un gas portador inerte. Al contactar con el catalizador gaseoso, el aglutinante se fragua muy rápido, de modo que se consigue un rendimiento alto en la producción de los moldes de colada.

En el documento US 3.409.579 se describe una composición de aglutinante, que comprende una mezcla de un componente de resina, un componente de endurecimiento así como un agente de endurecimiento. El componente de resina comprende una resina fenólica, que se obtiene mediante la condensación de un fenol y de un aldehído. La resina fenólica está disuelta en un disolvente orgánico. El componente de endurecimiento comprende un poliisocianato líquido, que presenta al menos dos grupos isocianato. Como agente de endurecimiento el aglutinante comprende una amina terciaria. Para la producción de cuerpos moldeados se mezclan en primer lugar el componente de resina fenólica y el componente de poliisocianato con un material básico de moldeo ignífugo. La mezcla de material de moldeo se introduce a continuación en un molde y allí se moldea para dar un cuerpo moldeado. Para el endurecimiento de la mezcla de material de moldeo, que normalmente tiene lugar a temperatura ambiente, se conduce a través del mismo el agente de endurecimiento gaseoso. Agentes de endurecimiento adecuados son por ejemplo trimetilamina, dimetiletilamina, dimetilisopropilamina o trietilamina. Para una mejor capacidad de evaporación puede calentarse la amina terciaria. Tras el endurecimiento el molde de colada puede extraerse de la herramienta de moldeo.

En el documento US 3.676.392 se describe una composición de resina, que comprende un componente de resina fenólica disuelta en disolventes orgánicos, un componente de endurecedor, así como un catalizador de endurecimiento. Como componente de endurecedor se usa un poliisocianato líquido, que comprende al menos dos grupos isocianato. El poliisocianato se utiliza en una cantidad de desde el 10 hasta el 15% en peso, con respecto al peso de la resina. Como catalizador de endurecimiento se usa una base, que presenta un valor de pK_b en el intervalo de desde aproximadamente 7 hasta aproximadamente 11, y que se utiliza en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10% en peso, con respecto a la resina.

En el documento EP 0 261 775 B1 se describe un aglutinante, que comprende un componente de polihidroxilo, un componente de isocianato así como un catalizador para la reacción entre dichos componentes. El componente de polihidroxilo está disuelto en un éster líquido de un ácido alcoxycarboxílico alifático. En el ejemplo 6 se describe un aglutinante, que contiene como disolvente para la resina un disolvente aromático en un porcentaje del 19% en peso, 3-etoxipropionato de etilo en un porcentaje del 15% en peso, "Red Oil" en un porcentaje del 1% en peso, así como diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (TXIB) en un porcentaje del 5% en peso.

En el documento EP 0 695 594 A2 se describe un aglutinante de fundición a base de poliuretano, que contiene un bifenilo como aditivo. En el ejemplo 1 así como en los ejemplos comparativos 2 y 3 se añade al aglutinante un 2% en peso de diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol como plastificante. Como disolvente se añaden un 17% en peso de disolvente aromático así como un 10% en peso de bifenilo di o trisustituido.

En el documento EP 0 766 388 A1 se describe un aglutinante de fundición a base de poliuretano, que contiene una resina epoxídica así como preferiblemente un aceite de parafina. En el ejemplo 3 así como el ejemplo comparativo 3 se usa un sistema de aglutinante, que contiene como plastificante un 2% en peso de diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol. Como disolventes se utilizan hidrocarburos aromáticos.

En el documento US 4.268.425 se describe un sistema de aglutinante para la industria de la fundición, que es a base de poliuretanos. Al sistema de aglutinante se le añade un aceite secante. En el ejemplo 1 se describe un sistema de aglutinante, en el que el componente de resina fenólica contiene como disolvente DBE (*Dibasic Ester*, éster dibásico) así como adipato de dialquilo $C_6 - C_{10}$. Como componente adicional, el componente de resina fenólica contiene un 2% en peso de diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol. El componente de isocianato contiene como disolvente un 8,8% en peso de disolvente aromático y un 6,2% en peso de éter de petróleo.

En el documento US 4.540.724 se describe un sistema de aglutinante a base de poliuretanos, que contiene como componente esencial un halogenuro de fósforo. En el ejemplo 2 se describe un sistema de aglutinante, cuyo componente de resina fenólica contiene un 10% en peso de diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol además de un 27% en peso de disolvente aromático. Además el componente de resina fenólica contiene aceite de semilla de linaza o aceite de linaza polimerizado. El componente de isocianato contiene también disolventes aromáticos.

En el documento WO 98/19899 se describe un sistema de aglutinante a base de poliuretanos, en el que el componente de poliisocianato se modificó mediante la reacción con un alcohol alifático, que presenta al menos un átomo de hidrógeno activo. Para el componente de isocianato pueden usarse disolventes alifáticos.

Para poder aplicar el componente de polihidroxilo y el componente de isocianato en una película delgada de manera uniforme sobre los granos del material básico de moldeo, se diluyen los componentes con disolventes. Para

conseguir una compatibilidad de los componentes, se usan en la mayoría de los casos disolventes aromáticos, que sin embargo pueden presentar un efecto nocivo para la salud. Durante la colada el aglutinante se descompone bajo la acción térmica del metal líquido. Por tanto, durante la colada se produce una fuerte formación de humo y de humo espeso. Por tanto, los gases de escape generados durante la colada deben extraerse mediante una ventilación compleja y tratarse, para cumplir con las normas respecto a la protección medioambiental o la seguridad del trabajo.

La formación de humo y de humo espeso puede atribuirse en un porcentaje considerable a los disolventes aromáticos contenidos en el aglutinante. Por tanto se ha intentado desarrollar sistemas de disolventes alternativos para aglutinantes de fundición, que no contengan ningún disolvente aromático o que sólo presenten un porcentaje reducido de tales disolventes aromáticos.

Así se describe en el documento EP 0 771 599 un sistema de aglutinante a base de poliuretano, que contiene como disolvente éster metílico de ácidos grasos superiores. De manera especialmente adecuada se usa a este respecto éster metílico de aceite de colza como único disolvente.

En el documento EP 1 137 500 B1 se describe un sistema de aglutinante a base de poliuretano, en el que el componente de resina fenólica o el componente de poliisocianato comprende un éster de ácidos grasos, que está esterificado con un alcohol, que presenta un índice de carbono elevado. De manera especialmente preferible se usan ésteres butílicos de ácidos grasos así como ésteres octílicos de ácidos grasos o decílicos de ácidos grasos. El componente de resina fenólica comprende una resina fenólica alcoximodificada, en la que están eterificados menos del 25% en moles de los grupos hidroximetanol mediante un monoalcohol alifático primario o secundario con de 1 a 10 átomos de carbono. El porcentaje en disolvente del componente de resina fenólica asciende como máximo el 40% en peso.

El documento US 4.311.631 A y el documento US 6.509.392 B1 dan a conocer mezclas de material de moldeo de unión a poliuretano para la producción de cuerpos moldeados para la industria de la fundición, que se plantean como objetivo utilizar cantidades de disolvente especialmente reducidas. Pero los diésteres de alcanodiol no las utilizan. El documento US 2004/176491 A1 da a conocer la utilización de diésteres, pero no en mezclas de material de moldeo moldeables para dar cuerpos moldeados para la industria de la fundición, que contienen sustancias ignífugas, sino en masas de poliuretano, inclusive espumas, para el refuerzo del terreno para fines constructivos, que se aplican mediante la inyección de las masas de poliuretano en el terreno.

Mediante el uso de ésteres de ácidos grasos, que están esterificados con alcoholes de cadena larga, puede reducirse claramente la formación de humo y de humo espeso durante la colada. Sin embargo siguen buscándose posibilidades adicionales para reducir adicionalmente las emisiones durante la colada. Entre otros existen para ello dos posibilidades. Como primera posibilidad pueden modificarse los componentes del aglutinante de tal manera que conducen a una menor formación de humo espeso. Como segunda posibilidad el aglutinante puede estar modificado de tal manera que presenta una mayor capacidad aglutinante, es decir el porcentaje del aglutinante en la mezcla de material de moldeo puede reducirse.

La invención se basaba por tanto en el objetivo de proporcionar una mezcla de material de moldeo para la producción de cuerpos moldeados para la industria de la fundición, que también en el caso de usar porcentajes reducidos de aglutinante permita la producción de cuerpos moldeados, que presenten una resistencia suficientemente elevada, para poder manipularse también en el caso de un acabado técnico de manera segura y sin daño.

Este objetivo se soluciona con una mezcla de material de moldeo con las características de la reivindicación 1. Formas de realización ventajosas son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Sorprendentemente se encontró que los diésteres de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado presentan tanto una buena compatibilidad con el componente de poliisocianato como con el componente de polioli, de modo que los componentes del sistema de aglutinante pueden disolverse en una cantidad relativamente reducida de disolvente. En la mayoría de los casos no es necesario añadir al diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado disolventes aromáticos, para aumentar la solubilidad de los componentes del sistema de aglutinante a base de poliuretano tanto que por un lado pueda mantenerse reducida la cantidad de disolvente en el sistema de aglutinante y por otro lado se reduzca la viscosidad del sistema de aglutinante o sus componentes tanto que los granos del material básico de moldeo ignífugo en el caso de tiempos de mezclado reducidos puedan recubrirse uniformemente con una capa delgada del sistema de aglutinante. Esto es por ejemplo muy importante en el procedimiento sin cocción, dado que a este respecto el catalizador líquido se añade al sistema de aglutinante y por tanto el tiempo de tratamiento de la mezcla de material de moldeo es relativamente corto, antes de que se endurezca el aglutinante.

Mediante la cantidad reducida de disolvente, que es necesaria en la mezcla de material de moldeo según la invención para ajustar la viscosidad, se consigue ya una reducción de la formación de humo y de humo espeso durante la colada. Además, al prescindir en su mayor parte o completamente de disolventes aromáticos, puede

reducirse adicionalmente la formación de humo espeso durante la colada. Por disolventes aromáticos se entienden a este respecto hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, xileno y en particular hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición con un punto de ebullición superior a 150°C. Los inventores asumen que los diésteres de ácido carboxílico de alcanodiolos ramificados usados en el sistema de aglutinante de la mezcla de material de moldeo según la invención tienen, debido a su contenido en oxígeno y su carácter no aromático en comparación con los disolventes aromáticos, una tendencia claramente menor a la formación de humo y de humo espeso.

Como ventaja adicional de la mezcla de material de moldeo según la invención se encontró que los cuerpos moldeados producidos a partir de la misma y endurecidos presenta una estabilidad mecánica elevada. Esto significa en el caso de una aplicación técnica, que puede reducirse el porcentaje del aglutinante en la mezcla de material de moldeo, y aún así se mantiene la resistencia deseada del cuerpo moldeado. Mediante la reducción de la cantidad de aglutinante necesaria una estabilidad mecánica suficiente del molde de colada puede reducirse adicionalmente la formación de humo y de humo espeso durante la colada.

Por tanto es objeto de la invención una mezcla de material de moldeo para la producción de cuerpos moldeados para la industria de la fundición, que comprende al menos:

- un material básico de moldeo ignífugo; y
- un sistema de aglutinante a base de poliuretano, que comprende un componente de poliisocianato así como un componente de polioli.

Según la invención el sistema de aglutinante a base de poliuretano comprende un porcentaje de un diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado de al menos el 3% en peso, así como un porcentaje de disolvente aromático, en cada caso con respecto al sistema de aglutinante, inferior al 10% en peso.

En sí se usa una gran parte de los componentes de la mezcla de material de moldeo según la invención ya en mezclas de material de moldeo para la producción de moldes de colada, de modo que en este caso puede recurrirse al conocimiento del experto.

Así pueden usarse como material básico de moldeo ignífugo en sí todos los materiales ignífugos que son habituales para la producción de cuerpos moldeados para la industria de la fundición. Ejemplos de materiales básicos de moldeo ignífugos adecuados son arena de cuarzo, arena de circonio, arena de olivino, arena de silicato de aluminio y arena de mena de cromo o sus mezclas. Preferiblemente se usa arena de cuarzo. El material básico de moldeo ignífugo debe presentar un tamaño de partícula suficiente, de modo que el cuerpo moldeado producido a partir de la mezcla de material de moldeo presente una porosidad suficientemente elevada, para permitir una fuga de compuestos volátiles durante la operación de colada. Preferiblemente al menos el 70% en peso, de manera particularmente preferible al menos el 80% en peso del material básico de moldeo ignífugo presenta un tamaño de partícula $\leq 290 \mu\text{m}$. El tamaño medio de partícula del material básico de moldeo ignífugo debe ascender preferiblemente a entre 100 y 350 μm . El tamaño de partícula puede determinarse por ejemplo mediante análisis granulométrico.

La mezcla de material de moldeo según la invención contiene además un sistema de aglutinante a base de poliuretano, para cuyos componentes de aglutinante puede recurrirse en sí también a sistemas de aglutinante conocidos.

El sistema de aglutinante contiene en primer lugar un componente de polioli así como un componente de poliisocianato, pudiendo recurrirse en este caso también a componentes conocidos.

El componente de poliisocianato del sistema de aglutinante puede comprender un isocianato alifático, cicloalifático o aromático. El poliisocianato contiene preferiblemente al menos 2 grupos isocianato, preferiblemente de 2 a 5 grupos isocianato por molécula. Según las propiedades deseadas puede utilizarse también mezclas de isocianatos. Los isocianatos usados puede estar compuestos por mezclas de monómeros, oligómeros y polímeros y se denominan por tanto en lo sucesivo poliisocianatos.

Como componente de poliisocianato puede utilizarse en sí cada poliisocianato que sea habitual en aglutinantes de poliuretano para mezclas de material de moldeo para la industria de la fundición. Los poliisocianatos adecuados comprenden poliisocianatos alifáticos, por ejemplo diisocianato de hexametileno, poliisocianatos alicíclicos, tales como por ejemplo diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano, y derivados de dimetilo de los mismos. Ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados son 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de xilileno y derivados de metilo de los mismos, 4,4'-diisocianato de difenilmetano y poliisocianato de polimetileno-polifenilo.

Aunque en principio todos los poliisocianatos habituales reaccionan con la resina fenólica formando una estructura

polimérica reticulada, se utilizan preferiblemente poliisocianatos aromáticos, de manera especialmente preferible poliisocianato de polimetilen-polifenilo, tales como por ejemplo mezclas disponibles comercialmente de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, sus isómeros y homólogos superiores.

5 Los poliisocianatos pueden utilizarse tanto en sustancia como disueltos en un disolvente inerte o reactivo. Por disolvente reactivo se entiende a este respecto un disolvente, que presenta un grupo reactivo, de modo que durante el fraguado del aglutinante se integra en la estructura principal del aglutinante. Preferiblemente se utilizan los poliisocianatos en forma diluida, para poder recubrir mejor debido a la menor viscosidad de la disolución los gránulos del material básico de moldeo ignífugo con una película delgada del aglutinante.

10 Los poliisocianatos o sus disoluciones en disolventes orgánicos se utilizan en una concentración suficiente, para llevar a cabo el endurecimiento del componente de polioliol, habitualmente en un intervalo de desde el 10 hasta el 500% en peso con respecto al peso del componente de polioliol. Preferiblemente se utilizan desde el 20 hasta el 300% en peso, con respecto a la misma base. Los poliisocianatos líquidos pueden utilizarse en forma no diluida, mientras que los poliisocianatos sólidos o viscosos se disuelven en disolventes orgánicos. Hasta el 80% en peso, preferiblemente hasta el 60% en peso, de manera especialmente preferible hasta el 40% en peso del componente de isocianato puede estar compuesto de disolventes.

15 Preferiblemente se utiliza el poliisocianato en una cantidad tal que el número de los grupos isocianato ascienda a desde el 80 al 120% con respecto al número de los grupos hidroxilo libres del componente de polioliol.

20 Como componente de polioliol pueden utilizarse en sí todos los polioles usados en aglutinantes de poliuretano. El componente de polioliol contiene al menos 2 grupos hidroxilo, que pueden reaccionar con los grupos isocianato del componente de poliisocianato, para poder conseguir una reticulación del aglutinante durante el endurecimiento, y de este modo una mejor resistencia del cuerpo moldeado endurecido.

25 Como polioles se usan preferiblemente resinas fenólicas, que se obtienen mediante la condensación de fenoles con aldehídos, preferiblemente formaldehído, en fase líquida a temperaturas de hasta aproximadamente 180°C en presencia de cantidades catalíticas de metal. El procedimiento para la producción de resinas fenólicas de este tipo es conocido en sí.

30 El componente de polioliol se utiliza preferiblemente en forma líquida o disuelto en disolventes orgánicos, para permitir una distribución homogénea del aglutinante sobre el material básico de moldeo ignífugo. El componente de polioliol se utiliza preferiblemente en forma anhidra, ya que la reacción del componente de isocianato con agua es una reacción secundaria no deseada. No acuoso o anhidro debe significar en este contexto un contenido en agua del componente de polioliol de preferiblemente menos del 5% en peso, preferiblemente menos del 2% en peso.

35 Por "resina fenólica" se entiende el producto de reacción de fenol, derivados de fenol, bisfenoles así como productos de condensación de fenol superiores con un aldehído. La composición de la resina fenólica depende de las sustancias de partida específicamente seleccionadas, de la razón de las sustancias de partida y de las condiciones de reacción. Así, por ejemplo el tipo de catalizador, el tiempo y la temperatura de reacción desempeñan un papel importante, del mismo modo que la presencia de disolventes y otras sustancias.

La resina fenólica está presente normalmente como mezcla de distintos compuestos y puede contener en razones muy diferentes productos de adición, productos de condensación y compuestos de partida sin reaccionar, tal como fenoles, bisfenol y/o aldehído.

40 Por "producto de adición" se entienden productos de reacción, en los que un componente orgánico sustituye al menos un hidrógeno en un producto de condensación o en un fenol previamente no sustituido. Por "producto de condensación" se entienden productos de reacción con dos o más anillos de fenol.

Como reacciones de condensación de fenoles con aldehídos resultan resinas fenólicas, que dependiendo de las razones en cantidad de los eductos, las condiciones de reacción y los catalizadores utilizados se dividen en dos clases de productos, las novolacas y los resoles:

45 Las novolacas son oligómeros solubles, fundibles, no autoendurecibles y estables al almacenamiento con un peso molecular en el intervalo de desde aproximadamente 500 hasta 5.000 g/mol. Se producen en la condensación de aldehídos y fenoles en la razón molar de 1:>1 en presencia de catalizadores ácidos. Las novolacas son resinas fenólicas sin grupos metilol, en las que los núcleos fenilo están ligados mediante puentes de metileno. Tras la adición de agentes de endurecimiento, tales como agentes donadores de formaldehído, preferiblemente hexametilentetramina, pueden endurecerse a alta temperatura por reticulación.

50 Los resoles son mezclas de hidroximetilfenoles, que están ligados a través de puentes de metileno y de éter de metileno y pueden obtenerse mediante la reacción de aldehídos y fenoles en la razón molar de 1:<1, dado el caso en

presencia de un catalizador, por ejemplo de un catalizador básico. Presentan un peso molecular M_w de ≤ 10.000 g/mol.

5 Las resinas fenólicas especialmente adecuadas como componente de polioliol se conocen con la denominación novolacas "o-o" u "high-ortho" o resinas de bencil éter. Éstas pueden obtenerse mediante la condensación de fenoles con aldehídos en un medio ligeramente ácido usando catalizadores adecuados.

Catalizadores adecuados para la producción de resinas de bencil éter son sales de iones divalentes de metales, tales como Mn, Zn, Cd, Mg, Co, Ni, Fe, Pb, Ca y Ba. Preferiblemente se utiliza acetato de cinc. La cantidad utilizada no es crítica. Las cantidades típicas de catalizador metálico ascienden a del 0,02 al 0,3% en peso, preferiblemente del 0,02 al 0,15% en peso, con respecto a la cantidad total de fenol y aldehído.

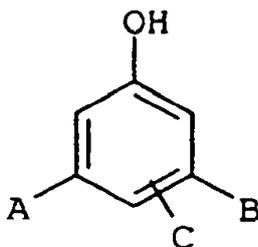
10 Para la producción de las resinas fenólicas son adecuados todos los fenoles usados habitualmente. Además de fenoles no sustituidos pueden utilizarse fenoles sustituidos o mezclas de los mismos. Los compuestos de fenol no están sustituidos o en ambas posiciones orto o en una posición orto y en la posición para, para permitir una polimerización. Los átomos de carbono del anillo que quedan pueden estar sustituidos. La elección del sustituyente no está especialmente limitada, siempre que el sustituyente no influya desventajosamente en la polimerización del fenol o del aldehído. Ejemplos de fenoles sustituidos son fenoles alquilsustituidos, fenoles alcoxisustituidos y fenoles ariloxisustituidos.

20 Los sustituyentes mencionados anteriormente tienen por ejemplo de 1 a 26, preferiblemente de 1 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de fenoles adecuados son o-cresol, m-cresol, p-cresol, 3,5-xileno, 3,4-xileno, 3,4,5-trimetilfenol, 3-etilfenol, 3,5-dietilfenol, p-butilfenol, 3,5-dibutilfenol, p-amilfenol, ciclohexilfenol, p-octilfenol, p-nonilfenol, 3,5-diciclohexilfenol, p-crotilfenol, p-fenilfenol, 3,5-dimetoxifenol y p-fenoxifenol.

25 Se prefiere especialmente el propio fenol. También son adecuados fenoles más condensados, tales como bisfenol A. Además también son adecuados fenoles polivalentes, que presentan más de un grupo hidroxilo fenólico. Los fenoles polivalentes preferidos presentan de 2 a 4 grupos hidroxilo fenólicos. Ejemplos especialmente adecuados de fenoles polivalentes son catecol, resorcina, hidroquinona, pirogalol, fluoroglicina, 2,5-dimetilresorcina, 4,5-dimetilresorcina, 5-metilresorcina o 5-etilresorcina.

También pueden usarse mezclas de distintos componentes de fenol condensados y/o sustituidos y/o mono y polivalentes para la producción del componente de polioliol.

En una forma de realización se usan fenoles de fórmula general I:



Fórmula I

30 para la producción del componente de resina fenólica, seleccionándose A, B y C independientemente entre sí de un átomo de hidrógeno, un resto alquilo ramificado o no ramificado, que puede presentar por ejemplo de 1 a 26, preferiblemente de 1 a 15 átomos de carbono, un resto alcoxilo ramificado o no ramificado, que puede presentar por ejemplo de 1 a 26, preferiblemente de 1 a 15 átomos de carbono, un resto alquilenoxilo ramificado o no ramificado, que puede presentar por ejemplo de 1 a 26, preferiblemente de 1 a 15 átomos de carbono, un resto arilo o alquilarilo, tal como por ejemplo bisfenilos.

Como aldehído para la fabricación del componente de resina fenólica son adecuados los aldehídos de fórmula:

R-CHO,

siendo R un átomo de hidrógeno o un resto de átomo de carbono con preferiblemente de 1 a 8, de manera especialmente preferible de 1 a 3 átomos de carbono. Ejemplos especiales son formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, furfuraldehído y benzaldehído. De manera especialmente preferible se utiliza formaldehído, o bien en su forma acuosa, como para-formaldehído o bien trioxano.

- 5 Para obtener las resinas fenólicas, debe utilizarse un número de moles al menos equivalente de aldehído, con respecto al número de moles del componente de fenol. Preferiblemente la razón molar de aldehído con respecto a fenol asciende a de 1:1,0 a 2,5:1, de manera especialmente preferible de 1,1:1 a 2,2:1, de manera particularmente preferible de 1,2:1 a 2,0:1.

- 10 La producción del componente de resina fenólica tiene lugar según procedimientos conocidos para el experto. A este respecto el fenol y el aldehído se hacen reaccionar en condiciones esencialmente anhidras en presencia de un ión metálico divalente a temperaturas de preferiblemente menos de 130°C. El agua que se genera se elimina por destilación. Además a la mezcla de reacción se le puede añadir un medio de arrastre adecuado, por ejemplo tolueno o xileno, o se realiza la destilación a presión reducida.

- 15 Para el aglutinante de la mezcla de material de moldeo según la invención se hace reaccionar el componente de fenol con un aldehído, preferiblemente para dar resinas de bencil éter. La reacción con un alcohol alifático primario o secundario para dar una resina fenólica alcoximodificada en el procedimiento de una o dos etapas (documentos EP-B-0 177 871 y EP 1 137 500) es igualmente posible. En el caso del procedimiento de una etapa el fenol, el aldehído y el alcohol se hacen reaccionar en presencia de un catalizador adecuado. En el caso del procedimiento de dos etapas se prepara en primer lugar una resina no modificada, que a continuación se hace reaccionar con un alcohol.
- 20 En el caso de usar resinas fenólicas alcoximodificadas no existe en sí ninguna limitación con respecto a la razón molar, sin embargo se utiliza el componente de alcohol preferiblemente en una razón molar de alcohol:fenol inferior a 0,25, de modo que menos del 25% de los grupos hidroximetilo están eterificados. Alcoholes adecuados son alcoholes alifáticos primarios y secundarios con un grupo hidroxilo y de 1 a 10 átomos de carbono. Alcoholes primarios y secundarios adecuados son por ejemplo metanol, etanol, propanol, n-butanol y n-hexanol. Se prefieren especialmente metanol y n-butanol.
- 25

- La resina fenólica se selecciona preferiblemente de tal manera que sea posible una reticulación con el componente de poliisocianato. Para la construcción de una red son especialmente adecuadas las resinas fenólicas que comprenden moléculas con al menos dos grupos hidroxilo en la molécula. El componente de resina fenólica o el componente de isocianato del sistema de aglutinante se utiliza preferiblemente como disolución en un disolvente orgánico o en una combinación de disolventes orgánicos. Pueden ser necesarios disolventes para mantener los componentes del aglutinante en un estado de viscosidad suficientemente reducida. Éste es necesario, entre otros, para obtener una reticulación uniforme del material de moldeo ignifugo y su capacidad de rociado.
- 30

- Según la invención el sistema de aglutinante a base de poliuretano comprende un porcentaje de un diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado de al menos el 3% en peso, así como un porcentaje de disolvente aromático, en cada caso con respecto al sistema de aglutinante, inferior al 10% en peso. A este respecto es posible que sólo el componente de polioliol o sólo el componente de poliisocianato comprenda un porcentaje del diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado. Pero también es posible que ambos componentes del aglutinante comprendan un porcentaje del diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado. Preferiblemente el sistema de aglutinante a base de poliuretano comprende un porcentaje de un diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado superior al 5% en peso. Según una forma de realización adicional el sistema de aglutinante a base de poliuretano presenta un porcentaje de un diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado superior al 8% en peso. Según una forma de realización adicional el sistema de aglutinante a base de poliuretano comprende un porcentaje de un diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado inferior al 30% en peso, según una forma de realización adicional un porcentaje de un diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado inferior al 20% en peso. Preferiblemente al menos uno del componente de polioliol y del componente de poliisocianato contiene al menos el 3% en peso, preferiblemente al menos el 5% en peso, de manera especialmente preferible al menos el 8% en peso del diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado.
- 35
- 40
- 45

- El disolvente del respectivo componente puede estar formado completamente por el diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado. El porcentaje de disolventes aromáticos se selecciona preferiblemente lo más bajo posible. El porcentaje del disolvente aromático asciende con respecto al sistema de aglutinante a menos del 10% en peso, preferiblemente menos del 5% en peso, de manera especialmente preferible menos del 3% en peso. De manera particularmente preferible el sistema de aglutinante no comprende ningún disolvente aromático. Con respecto al componente de polioliol o el componente de poliisocianato al menos uno de estos componentes contiene menos del 10% en peso, preferiblemente menos del 5% en peso, de manera especialmente preferible menos del 3% en peso de disolventes aromáticos.
- 50
- 55

Además del diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado pueden usarse también disolventes adicionales. Como disolvente adicional pueden utilizarse a este respecto en sí todos los disolventes que se usan convencionalmente en sistemas de aglutinante para la técnica de la fundición. Como disolvente adicional son

adecuados por ejemplo disolventes orgánicos, polares, ricos en oxígeno. Son adecuados sobre todo ésteres del ácido dicarboxílico, ésteres de glicol éter, diésteres de glicol, diéteres de glicol, cetonas cíclicas, ésteres cíclicos o carbonatos cíclicos. Preferiblemente se usan ésteres de ácido dicarboxílico, cetonas cíclicas y carbonatos cíclicos. Los ésteres de ácido dicarboxílico presentan la fórmula $R^aOOC-R^b-COOR^a$, representando los restos R^a en cada caso independientemente entre sí un grupo alquilo con de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono y R^b un grupo alqueno, es decir un grupo alquilo con doble enlace, con de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono. R^b puede comprender también uno o varios dobles enlaces carbono-carbono. Ejemplos son dimetil ésteres de ácidos carboxílicos con de 4 a 10 átomos de carbono, que pueden obtenerse por ejemplo con la denominación "dibasic ester" (DBE) de Invista International S.à.r.l., Genf, CH. Los ésteres de glicol éter son compuestos de fórmula $R^c-OR^d-OOCR^e$, siendo R^c un grupo alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono, R^d un grupo etileno, un grupo propileno o un óxido de propileno u óxido de etileno oligomérico y R^e un grupo alquilo con de 1 a 3 átomos de carbono. Se prefieren los acetatos de glicol éter, por ejemplo acetato de butilglicol. Los diésteres de glicol presentan de manera correspondiente la fórmula general $R^eCOOR^dOOCR^e$, siendo R^d y R^e tal como se definieron anteriormente y seleccionándose los restos R^e en cada caso independientemente entre sí. Se prefieren los diacetatos de glicol, tales como por ejemplo diacetato de propilenglicol. Los diéteres de glicol se caracterizan por la fórmula $R^c-O-R^d-O-R^c$, siendo R^c y R^d tal como se definieron anteriormente y seleccionándose los restos R^c en cada caso independientemente entre sí. Un diéter de glicol adecuado es por ejemplo dimetil éter de dipropilenglicol. También son adecuadas las cetonas cíclicas, los ésteres cíclicos y los carbonatos cíclicos con de 4 a 5 átomos de carbono. Un carbonato cíclico adecuado es por ejemplo el carbonato de propileno. Los grupos alquilo y alqueno puede estar en cada caso ramificados o no ramificados.

El porcentaje del disolvente en el sistema de aglutinante se selecciona preferiblemente no demasiado elevado, dado que el disolvente se evapora durante la producción y el uso del cuerpo moldado producido a partir de la mezcla de material de moldeo y por consiguiente puede conducir por ejemplo a molestias por olores o conducir durante la colada a una formación de humo. Preferiblemente se selecciona el porcentaje del disolvente en el sistema de aglutinante inferior al 50% en peso, de manera especialmente preferible inferior al 40% en peso, de manera particularmente preferible inferior al 35% en peso.

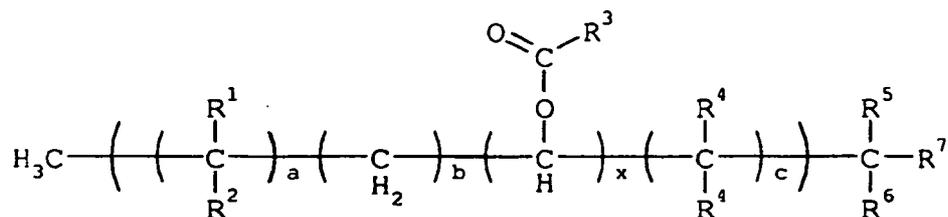
La viscosidad dinámica del componente de polioliol o del componente de poliisocianato, que puede determinarse por ejemplo con el procedimiento de husillo giratorio de Brookfield asciende preferiblemente a menos de 1000 mPas, de manera especialmente preferible menos de 800 mPas y de manera particularmente preferible a menos de 600 mPas.

Para el diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado puede usarse en sí cualquier ácido carboxílico. El ácido carboxílico puede presentar un resto alquilo ramificado o no ramificado. Además, el ácido carboxílico puede comprender también dobles enlaces carbono-carbono. Sin embargo se prefieren los ácidos carboxílicos saturados. La longitud de cadena del ácido carboxílico puede seleccionarse dentro de límites amplios. Preferiblemente se usan ácidos carboxílicos, que comprenden de 2 a 20 átomos de carbono, de manera especialmente preferible de 4 a 18 átomos de carbono. Preferiblemente se usa para el diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado un ácido carboxílico ramificado. Preferiblemente se usan ácidos monocarboxílicos. Pero también es posible usar semiésteres de ácidos dicarboxílicos.

Los grupos hidroxilo del alcanodiol pueden estar dispuestos en un extremo terminal como grupo hidroxilo primario o también dentro de la cadena de carbonos como grupo hidroxilo secundario o terciario. Por un grupo hidroxilo secundario se entiende a este respecto un grupo hidroxilo que está unido a un átomo de carbono, que está unido con un átomo de hidrógeno así como dos átomos de carbono. De manera correspondiente por un grupo hidroxilo terciario se entiende un grupo hidroxilo, que está unido a un átomo de carbono, que está unido con tres átomos de carbono adicionales, y por un grupo hidroxilo primario, un grupo hidroxilo que está unido a un átomo de carbono, que está unido con un átomo de carbono así como dos átomos de hidrógeno.

Preferiblemente el alcanodiol comprende un grupo hidroxilo primario y uno secundario.

Según una forma de realización preferida el diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado presenta una estructura de fórmula I



Fórmula I

significando, en cada caso en cada aparición independientemente entre sí:

R^1, R^7 : H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $CH_2OC(O)R^3$, $OC(O)R^3$;

R^2, R^4, R^5, R^6 : H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 ;

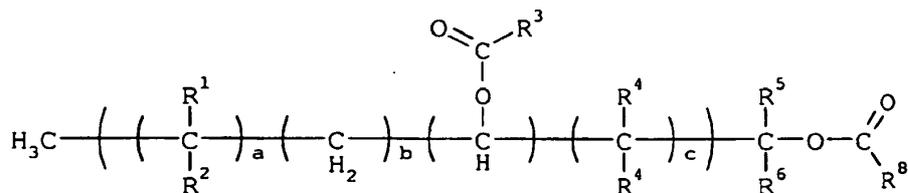
5 R^3 : un resto hidrocarbonado saturado, insaturado o aromático con de 1 a 19 átomos de hidrocarburo, en el que también uno o varios átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por otros sustituyentes;

a, b, c: un número entero entre 0 y 4;

x 0, 1 ó 2:

- 10 - no siendo al menos uno de los restos R^1 , R^2 y R^4 hidrógeno;
 - cuando R^1 y R^7 representan $CH_2OC(O)R^3$, $OC(O)R^3$, siendo $x = 0$; y
 - ascendiendo la suma $a + b + c$ al menos a 2.

Preferiblemente el diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado presenta una estructura de fórmula II:



Fórmula II

15 en la que R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 , a, b, c presentan el significado indicado en la fórmula I y significando adicionalmente:

R^1 : H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , no siendo R^1 H, cuando $R^2 = R^4 = R^5 = R^6 = H$;

R^8 : un resto hidrocarbonado saturado, insaturado o aromático con de 1 a 19 átomos de hidrocarburo, en el que también uno o varios átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por otros sustituyentes.

20 Preferiblemente o bien R^1 o bien R^2 representan un grupo metilo o un grupo etilo y el otro resto en cada caso un átomo de hidrógeno.

Los restos R^4 pueden seleccionarse independientemente entre sí y comprenden preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono. Preferiblemente ambos restos R^4 son iguales y representan de manera particularmente preferible un grupo metilo.

Según una forma de realización adicional, R⁵ y R⁶ representan un átomo de hidrógeno.

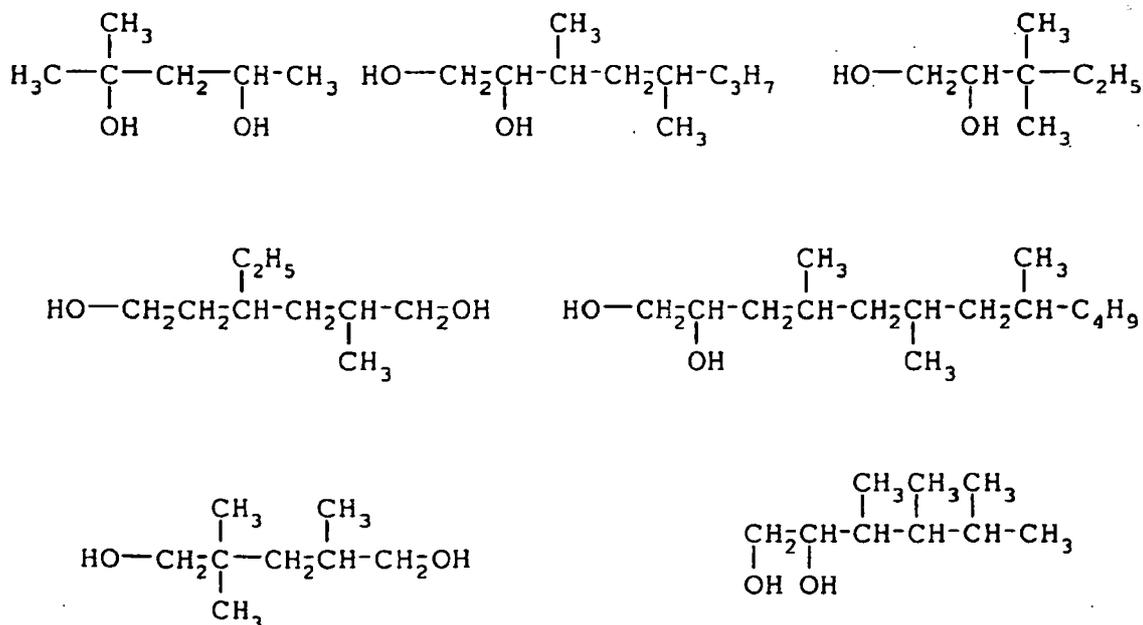
5 R³ y R⁸ pueden ser grupos distintos. Preferiblemente R³ y R⁸ son iguales. R³ y R⁸ pueden ser restos hidrocarburo saturados, insaturados o aromáticos, que comprenden de 1 a 19, preferiblemente de 2 a 10, de manera especialmente preferible de 3 a 6 átomos de carbono. Uno o varios átomos de hidrógeno del resto hidrocarburo pueden estar sustituidos por otros sustituyentes. Por otros sustituyentes se entiende en general átomos o grupos de átomos, que no son hidrógeno. Otros sustituyentes adecuados son átomos de halógeno, en particular cloro, un resto glicídilo, así como un grupo epoxi. Preferiblemente como máximo 3 átomos de hidrógeno del resto hidrocarburo, preferiblemente como máximo 2 átomos de hidrógeno del resto hidrocarburo están sustituidos por otros sustituyentes. De manera especialmente preferible no está sustituido ningún átomo de hidrógeno del resto hidrocarburo por otros sustituyentes.

Los restos hidrocarburo R³ y R⁸ pueden ser además un resto hidrocarburo insaturado, comprendiendo éste de 1 a 4, preferiblemente de 1 a 3, de manera especialmente preferible exactamente un doble enlace.

15 De manera especialmente preferible los grupos R³ y R⁸ representan un resto hidrocarburo saturado, alifático con de 1 a 19, preferiblemente de 2 a 10, de manera especialmente preferible de 2 a 5 átomos de hidrocarburo. El resto hidrocarburo saturado puede ser de cadena lineal o ramificado, prefiriéndose los restos hidrocarburo ramificados. R³ y R⁸ representan preferiblemente un grupo isobutilo.

Los índices a, b y c pueden adoptar, en cada caso independientemente entre sí, los valores 0, 1, 2, 3 y 4, ascendiendo la suma a + b + c al menos a 2. Más preferiblemente el valor para los índices a y c asciende en cada caso al menos a 1. La suma de a + b + c es preferiblemente inferior a 10, preferiblemente inferior a 8.

20 El alcanodiol puede presentar una variación estructural grande. En lo sucesivo se representan a modo de ejemplo alcanodiolos:



25 De manera especialmente preferible se usa como alcanodiol 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol y adicionalmente como ácido carboxílico preferiblemente ácido isobutírico, ácido acético, así como ácido benzoico.

Diésteres de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado a modo de ejemplo son diacetato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol y dibenzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol.

30 De manera particularmente preferiblemente se usa en la mezcla de material de moldeo según la invención como diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol.

Según una forma de realización preferida, el sistema de aglutinante a base de poliuretano contiene como disolvente al menos un porcentaje de un éster de ácidos grasos. Los ácidos grasos adecuados contienen preferiblemente de 8

a 22 átomos de carbono, que están esterificados con un alcohol alifático. Los ácidos grasos pueden estar presentes como compuesto homogéneo o también como mezcla de diferentes ácidos grasos. Preferiblemente se usan ácidos grasos de origen natural, tales como por ejemplo talol, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de germen y aceite de coco. En lugar de aceites y grasas naturales también pueden utilizarse aceites de ácidos grasos individuales, tales como por ejemplo ácido palmítico o ácido oleico. Como alcoholes alifáticos se utilizan preferiblemente alcoholes primarios con de 1 a 12 átomos de carbono, de manera especialmente preferible de 1 a 10 átomos de carbono, de manera particularmente preferible de 4 a 10 átomos de carbono, prefiriéndose especialmente metanol, isopropanol y n-butanol. Este tipo de ésteres de ácidos grasos se describen por ejemplo en el documento EP-A-1 137 500. También han demostrado su eficacia los "ésteres simétricos" descritos en el documento EP-B-0 295 262, en los que tanto el resto de ácido graso como el resto de alcohol presentan un número situado en el mismo intervalo de átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 13 átomos de carbono.

El porcentaje del al menos un éster de ácidos grasos en el sistema de aglutinante a base de poliuretano se selecciona preferiblemente inferior al 50% en peso, de manera especialmente preferible inferior al 40% en peso, de manera particularmente preferible inferior al 35% en peso. Según una forma de realización, el porcentaje del al menos un éster de ácidos grasos en el sistema de aglutinante asciende a más del 3% en peso, preferiblemente más del 5% en peso, de manera particularmente preferible más del 8% en peso.

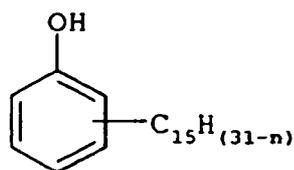
El porcentaje del sistema de aglutinante en la mezcla de material de moldeo se selecciona, con respecto al peso del material básico de moldeo ignífugo, preferiblemente entre el 0,5 y el 10% en peso, preferiblemente entre el 0,6 y el 7% en peso.

Además de los componentes ya mencionados, los sistemas de aglutinante pueden contener aditivos convencionales, por ejemplo silano (documento EP-A-1 137 500), o agentes antiadherentes internos, por ejemplo alcoholes grasos (documento EP-B-0 182 809), aceites secantes (documento US-A-4.268.425) o complejantes (documento WO 95/03903), o mezclas de los mismos.

Silanos adecuados son, por ejemplo, aminosilanos, epoxisilanos, mercaptosilanos, hidroxisilanos y ureidosilanos, tales como γ -hidroxipropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltriethoxisilano, γ -mercaptopropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)trimetoxisilano y N- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxisilano.

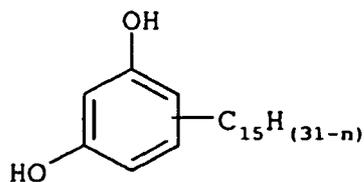
Según una forma de realización, la mezcla de material de moldeo según la invención puede comprender un sistema de aglutinante, que comprende un porcentaje de aceite de cáscara de nuez de anacardo, al menos un componente del aceite de cáscara de nuez de anacardo y/o al menos un derivado del aceite de cáscara de nuez de anacardo. Mediante la adición de aceite de cáscara de nuez de anacardo o de derivados de aceite de cáscara de nuez de anacardo al aglutinante pueden obtenerse cuerpos moldeados para la industria de la fundición, que presentan una estabilidad térmica alta. Como ventaja adicional puede reducirse claramente el contenido en monómeros, que están contenidos todavía en el componente de polioliol, en particular fenol y formaldehído. Durante el tratamiento de la mezcla de material de moldeo y en particular durante la operación de colada se liberan por tanto, en comparación con mezclas de material de moldeo del estado de la técnica, cantidades reducidas de monómeros.

Por un aceite de cáscara de nuez de anacardo se entiende en el sentido de la invención tanto el aceite obtenido de las cáscaras de semilla del anacardo, que consiste en aproximadamente un 90% de ácido anacárdico y aproximadamente un 10% de cardol, como el aceite de cáscara de anacardo técnico, que se obtiene del producto natural mediante tratamiento térmico en entorno ácido, y que contiene como componentes principales cardanol así como cardol.



$$n = 0, 2, 4, 6$$

Cardanol



$$n = 0, 2, 4, 6$$

Cardol

Como componente del aglutinante son adecuados el propio aceite de cáscara de nuez de anacardo, en particular el aceite de cáscara de nuez de anacardo técnico, así como también los componentes obtenidos a partir de éste, en particular cardol y cardanol, así como sus mezclas y sus oligómeros, como los que quedan por ejemplo en las colas en la destilación del aceite de cáscara de nuez de anacardo. Estos compuestos también pueden utilizarse en calidad técnica. La mezcla que aparece con la destilación del aceite de cáscara de nuez de anacardo formada esencialmente por cardanol y cardol, que también se denomina "Cashew Nutshell Liquid" (CNSL), se usa preferiblemente. Los dobles enlaces contenidos en la cadena lateral del cardanol y del cardol pueden reaccionar parcial o totalmente con grupos hidroxilo, grupos epóxido, halógenos, anhídridos de ácido, diciclopentadieno o hidrógeno. Estos grupos pueden a su vez reaccionar de nuevo con nucleófilos. En derivados de aceite de cáscara de nuez de anacardo polivalentes, los grupos OH fenólicos también pueden estar derivatizados totalmente o en parte, por ejemplo por la adición de unidades de óxido de etileno u óxido de propileno.

Estos derivados del aceite de cáscara de nuez de anacardo también pueden utilizarse según la invención en la mezcla de material de moldeo.

El aceite de cáscara de nuez de anacardo o los compuestos derivados de éste pueden estar contenidos como componente separado en el aglutinante. Estos componentes actúan como disolvente reactivo, que también reacciona durante el endurecimiento del aglutinante en el polímero reticulado que se produce. En esta forma de realización de la mezcla de material de moldeo según la invención se consigue en particular una alta estabilidad del cuerpo moldeado a temperatura elevada. Así, barras de prueba, que se han producido a partir de una mezcla de material de moldeo preferida de este tipo, en el caso de una carga térmica muestran una menor deformación por flexión que barras de prueba, que se han producido con un aglutinante análogo, sin que se haya añadido sin embargo al aglutinante ningún aceite de cáscara de nuez de anacardo.

Preferiblemente, el al menos un componente del aceite de cáscara de nuez de anacardo y/o el al menos un derivado del aceite de cáscara de nuez de anacardo forma al menos un porcentaje del componente de polioli. En esta forma de realización, el al menos un componente del aceite de cáscara de nuez de anacardo y/o el al menos un derivado del aceite de cáscara de nuez de anacardo se añade durante la síntesis del componente de polioli, de modo que se incorporan durante la síntesis en el componente de polioli. La síntesis del componente de polioli se realiza de manera conocida, pudiendo añadirse el al menos un componente del aceite de cáscara de nuez de anacardo y/o el al menos un derivado del aceite de cáscara de nuez de anacardo ya al inicio de la síntesis o también sólo en un instante posterior de la síntesis, a la mezcla de reacción.

De manera especialmente preferible el componente de polioli se forma mediante la condensación de un componente fenólico y de un componente oxo, formando el aceite de cáscara de nuez de anacardo, el al menos un componente del aceite de cáscara de nuez de anacardo y/o el al menos un derivado del aceite de cáscara de nuez de anacardo, al menos un porcentaje del componente fenólico.

La síntesis del componente de polioli se realiza a este respecto de la manera anteriormente ilustrada para la producción de la resina fenólica, sin añadir sin embargo, además del componente de fenol, el aceite de cáscara de nuez de anacardo o el al menos un componente del aceite de cáscara de nuez de anacardo o el al menos un derivado del aceite de cáscara de nuez de anacardo como componente adicional. Como componente de fenol pueden utilizarse los fenoles anteriormente descritos, como componente oxo, los aldehídos anteriormente descritos.

El porcentaje del aceite de cáscara de nuez de anacardo, el al menos un componente del aceite de cáscara de nuez de anacardo y/o el al menos un derivado del aceite de cáscara de nuez de anacardo en el componente fenólico asciende preferiblemente al 0,5 - 20% en peso, de manera especialmente preferible del 0,75 al 15% en peso, de manera particularmente preferible del 1 al 10% en peso.

El aceite de cáscara de nuez de anacardo, sus componentes o derivados pueden añadirse a la mezcla de reacción en cualquier instante de la síntesis. Preferiblemente tiene lugar la adición ya al inicio de la síntesis.

5 El aceite de cáscara de nuez de anacardo, componentes del aceite de cáscara de nuez de anacardo así como derivados del aceite de cáscara de nuez de anacardo también pueden añadirse al componente de isocianato, pudiendo reaccionar también con una parte de los grupos isocianato.

10 Para la producción de la mezcla de material de moldeo pueden combinarse en primer lugar los componentes del sistema de aglutinante y entonces añadirse al material básico de moldeo ignífugo. También es posible sin embargo añadir los componentes del aglutinante al mismo tiempo o unos después de otros al material básico de moldeo ignífugo. Para lograr una mezcla uniforme de los componentes de la mezcla de material de moldeo, pueden usarse procedimientos habituales. La mezcla de material de moldeo puede contener adicionalmente dado el caso otros componentes convencionales, como óxido de hierro, fibras de lino trituradas, productos granulados de polvo de madera, brea y metales refractarios.

Como objeto adicional, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de un cuerpo moldeado, con las etapas de:

- 15 - proporcionar la mezcla de material de moldeo anteriormente descrita;
- conformar la mezcla de material de moldeo para dar un cuerpo moldeado;
- endurecer el cuerpo moldeado mediante la adición de un catalizador de endurecimiento.

20 Para la producción del cuerpo moldeado se mezcla en primer lugar, tal como se ha descrito anteriormente, el aglutinante con el material básico de moldeo ignífugo para dar una mezcla de material de moldeo. Si la producción del cuerpo moldeado debe tener lugar después del procedimiento sin cocción de PU, a la mezcla de material de moldeo también se le puede añadir ya un catalizador adecuado. Preferiblemente se añaden para ello aminas líquidas a la mezcla de material de moldeo. Estas aminas presentan preferiblemente un valor de pK_b de 4 a 11. Ejemplos de catalizadores adecuados son 4-alkilpiridina, comprendiendo el grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, isoquinolina, arilpiridinas, tal como fenilpiridina, piridina, acrilina, 2-metoxipiridina, piridazina, 3-cloropiridina, quinolina, n-metilimidazol, 4,4'-dipiridina, fenilpropilpiridina, 1-metilbencimidazol, 1,4-tiazina, N,N-dimetilbencilamina, trietilamina, tribencilamina, N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, N,N-dimetiletanolamina así como trietanolamina. El catalizador puede dado el caso diluirse con un disolvente inerte, por ejemplo diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, o un éster de ácidos grasos. La cantidad del catalizador añadido se selecciona, con respecto al peso del componente de polioli, en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 15% en peso.

30 La mezcla de material de moldeo se incorpora entonces con medios habituales en un molde y allí se compacta. La mezcla de material de moldeo se endurece a continuación para dar un cuerpo moldeado. Durante el endurecimiento, el cuerpo moldeado debe conservar preferiblemente su forma externa.

35 Según una forma de realización adicional preferida el endurecimiento tiene lugar después del procedimiento de caja fría de PU. Para ello se introduce un catalizador gaseoso a través de la mezcla de material de moldeo formada. Como catalizador pueden usarse los catalizadores convencionales en el campo del procedimiento de caja fría. De manera especialmente preferible se usan aminas como catalizadores, de manera particularmente preferible dimetiletilamina, dimetil-n-propilamina, dimetilisopropilamina, dimetil-n-butilamina, trietilamina y trimetilamina en su forma gaseosa o como aerosol.

40 El cuerpo moldeado producido con el procedimiento puede presentar en sí mismo cualquier forma habitual en el campo de la fundición. En una forma de realización preferida el cuerpo moldeado se presenta en forma de machos o moldes de fundición.

La invención se refiere además a un cuerpo moldeado, tal como puede obtenerse con el procedimiento descrito anteriormente. Éste se caracteriza por una alta estabilidad mecánica así como por una reducida formación de humo espeso durante la colada de metales.

45 La invención se refiere además al uso de este cuerpo moldeado para la colada de metales, en particular la colada de hierro o aluminio.

La invención se explicará a continuación más detalladamente con ayuda de formas de realización preferidas.

Ejemplo 1: Síntesis de la resina fenólica

5 En un recipiente de reacción equipado con condensador de reflujo, termómetro y agitador se dispusieron 1.770,6 g de fenol, 984,3 g de paraformaldehído (91%), 1,5 g de acetato de cinc dihidratado y 279,6 g de n-butanol. Se aumentó con agitación la temperatura de la mezcla hasta de 105 a 150°C y la mezcla se mantuvo a esta temperatura hasta que se consiguió un índice de refracción (25°C) de aproximadamente 1,5590. A continuación se sustituyó el condensador por un puente de destilación y la temperatura se aumenta en el plazo de una hora hasta de 124 a 126°C. A esta temperatura se destiló hasta conseguir un índice de refracción (25°C) de aproximadamente 1,5940. La destilación continuó entonces a una presión reducida, hasta que la mezcla presentó un índice de refracción (25°C) de aproximadamente 1,6000. El rendimiento ascendió al 78%.

Ejemplo 2: Producción del aglutinante

10 Componente de polioliol (componente de aglutinante 1):

Con la resina fenólica obtenida en el ejemplo 1 se produjeron los componentes de polioliol indicados en la tabla 1.

Tabla 1: Composición de los componentes de polioliol (componente de aglutinante 1) (% en peso)

	No según la invención					Según la invención					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11
Resina fenólica	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5
Éster metílico de ácidos grasos de aceite de colza	32						16				
Laurato de isopropilo		32						16			
2-etilhexanoato de 2-etilhexilo			32						16		
Ortosilicato de tetraetilo				32						16	
DBE					32						16
Diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol						32	16	16	16	16	16
Silano	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Componente de isocianato (componente de aglutinante 2):

15 A partir del 4,4'-MDI técnico polimérico se produjeron los componentes de poliisocianato indicados en la tabla 2.

Tabla 2: Composición de los componentes de poliisocianato (componente de aglutinante 2) (% en peso)

	No según la invención					Según la invención					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11
4,4'-MDI técnico polimérico	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Éster metílico de ácidos grasos de aceite de colza	20						10				
Laurato de isopropilo		20						10			

(continuación)

	No según la invención					Según la invención					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11
2-Etilhexanoato de 2-etilhexilo			20						10		
Ortosilicato de tetraetilo				20						10	
DBE					20						10
Diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol						20	10	10	10	10	10

Ejemplo 3: Producción de cuerpos de prueba

5 A 100 partes en peso de arena de cuarzo H32 (Quarzwerke Frechen) se les añaden sucesivamente en cada caso 0,8 partes en peso de las disoluciones de resina fenólica indicadas en la tabla 1 y los componentes de poliisocianato indicados en la tabla 2 y se mezclan intensamente en una mezcladora de laboratorio (empresa Vogel und Schemmann AG, Hahn, DE). Tras mezclar la mezcla durante 2 minutos, se transfirieron las mezclas de material de
 10 moldeo al depósito de reserva de una máquina disparadora de machos (empresa Röperwerke, Gießereimaschinen GmbH, Viersen, DE) y se incorporaron mediante aire comprimido (4 bar) en la herramienta de moldeo. Los cuerpos moldeados se endurecieron mediante inyección de gas con 1 ml de trietilamina (2 s, presión 2 bar, después durante 10 s se hace pasar aire).

Como cuerpos de prueba se produjeron barras de prueba paralelepípedicas con las dimensiones 220 mm x 22,36 mm x 22,36 mm, denominadas barras de prueba de Georg-Fischer.

15 Para la determinación de las resistencias a la flexión se introdujeron las barras de prueba en un equipo de prueba de resistencia de Georg-Fischer, equipado con un dispositivo de flexión en tres puntos (DISA-Industrie AG, Schaffhausen, CH) y se midió la fuerza que llevó a la rotura de las barras de prueba.

Las resistencias a la flexión se midieron según el siguiente esquema:

- directamente tras su producción
- 20 - tras 24 h de almacenamiento a temperatura ambiente
- tras 24 h de almacenamiento a un 98% de humedad relativa del aire.

Se sometió a prueba además la resistencia de los cuerpos de prueba frente a lubricantes de moldeo a base de agua. Para ello se sumergieron las barras de prueba 10 min. después de su fabricación durante 3 s en un lubricante de moldeo a base de agua Miratec® DC 3 (ASK-Chemicals GmbH, Hilden, DE) y después se almacenaron 30 min. a
 25 temperatura ambiente. Una parte de las barras de prueba revestidas con el lubricante de moldeo se sometió tras 30 minutos de almacenamiento a temperatura ambiente a la prueba de resistencia. Otra parte de las barras de prueba se secaron tras 30 minutos de almacenamiento a temperatura ambiente, durante 30 min. a 150°C. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se sometieron también a prueba estas barras de prueba en cuanto a su resistencia.

30 Los resultados de la prueba de resistencia se reúnen en la tabla 3.

Tabla 3: Pruebas de resistencia

	No según la invención					Según la invención					
Componente 1	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11
Componente 2	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11
Resistencias N/cm ²											
Inmediatamente	145	110	115	150	110	175	180	200	175	160	135
24 horas	460	415	410	440	440	490	500	495	470	455	440
24 horas al 98% de humedad rel. del aire	300	310	315	305	215	335	350	365	345	315	245
Lubricante de moldeo a base de agua (valor de mojado)	320	295	310	315	270	325	325	330	320	310	295
Lubricante de moldeo a base de agua (secado)	470	455	455	480	480	510	535	530	525	500	490

5 Las barras de prueba en cuya producción se usó un sistema de aglutinante, que contiene diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, muestran una mayor resistencia. Se obtienen mayores resistencias cuando sólo se usa diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol como disolvente. Sin embargo también se obtienen altas resistencias cuando el disolvente contiene ésteres de ácidos grasos, que presentan una polaridad media, o también ésteres muy polares así como Dibasic Ester u ortosilicato de tetraetilo.

Ejemplo 4: Influencia del porcentaje de diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol en el disolvente

10 La influencia de disolventes adicionales se sometió a prueba en el ejemplo del laurato de isopropilo, que se utilizó en diferentes porcentajes además de diisobutirato de 2,2,9-trimetil-1,3-pentanodiol. La composición del componente de polioli usado para la producción de las barras de prueba se resume en la tabla 4. La composición del componente de poliisocianato se resume en la tabla 5.

Tabla 4: Composición del componente de polioli (% en peso)

	A2	A12	A8	A13	A6
Resina fenólica	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5
Laurato de isopropilo	32	22,4	16	9,6	
Diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol		9,6	16	22,4	32
Silano	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

15 Tabla 5: Composición del componente de poliisocianato (% en peso)

	B2	B12	B8	B13	B6
4,4' – MDI técnico polimérico	80	80	80	80	80

(continuación)

	B2	B12	B8	B13	B6
Laurato de isopropilo	20	14	10	6	
Diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol		6	10	14	20

Examen de resistencia:

- 5 De manera análoga al ejemplo 3 se produjeron barras de prueba y se sometió a prueba su resistencia. Los resultados se resumen en la tabla 6.

Tabla 6: Exámenes de resistencia en el caso de usar disolventes mezclados

Componente 1	A2	A12	A8	A13	A6
Componente 2	B2	B12	B8	B13	B6
Resistencias N/cm ²					
Inmediatamente	110	190	200	200	175
24 horas	415	450	495	485	490
24 horas al 98% de humedad rel. del aire	310	360	365	340	335
Lubricante de moldeo a base de agua (valor de mojado)	295	310	330	335	325
Lubricante de moldeo a base de agua (secado)	455	500	530	490	510

Resultados:

- 10 Ya un porcentaje reducido de diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol además del éster de ácidos grasos provoca un aumento de la resistencia de las barras de prueba.

Ejemplo 5: Uso de diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol en mezcla con disolventes de diferente polaridad

- 15 De manera análoga al ejemplo 1 se produjeron barras de prueba de Georg-Fischer. La composición del componente de polioli se indica en la tabla 7 y la composición del componente de poliisocianato en la tabla 8.

Tabla 7: Composición del componente de polioli (% en peso)

	A14	A15	A16	A17	A18	A19
Resina fenólica	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5
Laurato de isopropilo	19,8	11	2,2	19,8	11	2,2
DBE	10	10	10			
Ortosilicato de tetraetilo				10	10	10

(continuación)

	A14	A15	A16	A17	A18	A19
Diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	2,2	11	19,8	2,2	11	19,8
Silano	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabla 8: Composición del componente de poliisocianato (% en peso)

	B14	B15	B16	B17	B18	B19
Resina fenólica	80	80	80	80	80	80
Laurato de isopropilo	9	5	1	9	5	1
DBE	10	10	10			
Ortosilicato de tetraetilo				10	10	10
Diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	1	5	9	1	5	9

5

Examen de resistencia:

De manera análoga al ejemplo 3 se determinó la resistencia de las barras de prueba. Los resultados del examen de resistencia se resumen en la tabla 9.

Tabla 9: Examen de resistencia

Componente 1	A14	A15	A16	A17	A18	A19
Componente 2	B14	B15	B16	B17	B18	B19
Resistencias N/cm ²						
Inmediatamente	210	190	195	170	200	210
24 horas	490	495	485	485	480	495
24 horas al 98% de humedad rel. del aire	340	330	345	300	305	305
Lubricante de moldeo a base de agua (valor de mojado)	305	295	305	260	275	275
Lubricante de moldeo a base de agua (secado)	510	520	520	475	470	455

10

Resultado:

Si se usan en el sistema de aglutinante además de diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol ésteres de ácidos grasos así como disolventes muy polares, se observa también un aumento de la resistencia de las barras de prueba.

Ejemplo 6: Estudio de la formación de humo espeso

15 De manera análoga al ejemplo 3 se produjeron barras de prueba con los aglutinantes indicados en la tabla 10. Las barras de prueba se almacenaron durante 1 min. a 650°C en el horno. Tras la extracción de las barras de prueba se determinó la formación de humo espeso frente a un fondo oscuro y se valoró de manera subjetiva con las notas 10

(muy intensa) a 1 (apenas perceptible). El resultado se resume en la tabla 10.

Tabla 10: Valoración de la formación de humo espeso

Componente 1	A2	A8	A6	A15
Componente 2	B2	B8	B6	B15
Valoración	10	8	5	4

Mediante el uso de diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol puede reducirse la formación de humo espeso.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de material de moldeo para la producción de cuerpos moldeados para la industria de la fundición, que comprende al menos:

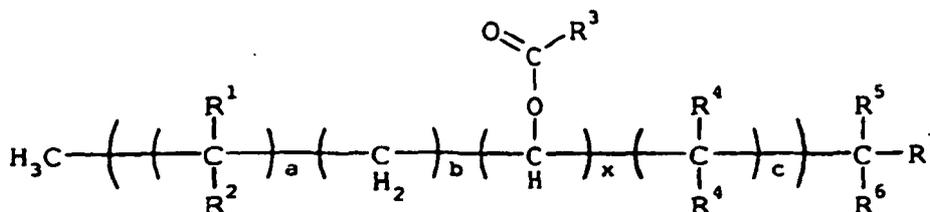
- un material básico de moldeo ignífugo; y

5 - un sistema de aglutinante a base de poliuretano, que comprende un componente de poliisocianato así como un componente de polioliol,

caracterizada porque el sistema de aglutinante a base de poliuretano comprende un porcentaje de un diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado de al menos el 3% en peso, así como un porcentaje de disolvente aromático, en cada caso con respecto al sistema de aglutinante, inferior al 10% en peso.

10 2. Mezcla de material de moldeo según la reivindicación 1, caracterizada porque el porcentaje del diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado en el sistema de aglutinante es superior al 5% en peso.

3. Mezcla de material de moldeo según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado presenta una estructura de fórmula



15 significando, en cada caso en cada aparición independientemente entre sí:

R^1, R^7 H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$, $\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$;

$\text{R}^2, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$: H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 ;

R^3 : un resto hidrocarbonado saturado, insaturado o aromático con de 1 a 19 átomos de hidrocarburo, pudiendo estar sustituidos también átomos de hidrógeno individuales o varios por otros sustituyentes;

20 a, b, c: un número entero entre 0 y 4;

x 0, 1 ó 2:

- no siendo al menos uno de los restos R^1 , R^2 y R^4 hidrógeno;

- cuando R^1 y R^7 representan $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$, $\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$, siendo x = 0; y

- ascendiendo la suma a + b + c al menos a 2.

25 4. Mezcla de material de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el diéster de ácido carboxílico de un alcanodiol ramificado es diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol.

5. Mezcla de material de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el sistema de aglutinante a base de poliuretano comprende al menos un éster de ácidos grasos.

30 6. Mezcla de material de moldeo según la reivindicación 4, caracterizada porque el porcentaje del al menos un éster de ácidos grasos en el sistema de aglutinante a base de poliuretano se selecciona inferior al 90% en peso.

7. Mezcla de material de moldeo según la reivindicación 5 ó 6, caracterizada porque el éster de ácidos grasos es un éster metílico, un éster butílico y/o un éster isopropílico.

8. Mezcla de material de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el componente

de polioli se forma mediante la condensación de un componente fenólico y de un componente oxo.

9. Mezcla de material de moldeo según la reivindicación 8, caracterizada porque el componente oxo está formado por un aldehído.

5 10. Mezcla de material de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el componente de polioli está formado por una resina de bencil éter.

11. Mezcla de material de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el componente de isocianato es un isocianato alifático, aromático o heterocíclico con al menos dos grupos isocianato por molécula o sus oligómeros o polímeros.

10 12. Mezcla de material de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el sistema de aglutinante está contenido en un porcentaje de desde el 0,5 hasta el 10% en peso, con respecto al peso del material básico de moldeo ignífugo.

13. Procedimiento para la producción de un cuerpo moldeado para la industria de la fundición, caracterizado por las etapas de:

- proporcionar una mezcla de material de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 12;

15 - conformar la mezcla de material de moldeo para dar un cuerpo moldeado;

- endurecer el cuerpo moldeado mediante la adición de un catalizador de endurecimiento.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el catalizador de endurecimiento se añade en forma gaseosa.

20 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 ó 14, caracterizado porque el endurecimiento se realiza esencialmente a temperatura ambiente.

16. Cuerpo moldeado para la industria de la fundición, obtenido con un procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 15.

17. Uso de un cuerpo moldeado según la reivindicación 16 para la colada de metales.