

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 379 024

12 TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

- 96 Número de solicitud europea: 08169938 .1
- 96 Fecha de presentación: 25.11.2008
- 97) Número de publicación de la solicitud: 2052798 97) Fecha de publicación de la solicitud: 29.04.2009
- 54 Título: Composiciones aglutinantes de resina de fenol-aldehido de resol alcalino
- Fecha de publicación de la mención BOPI: **20.04.2012**
- (73) Titular/es:

HÜTTENES-ALBERTUS CHEMISCHE-WERKE GMBH WIESENSTRASSE 23-64 40549 DÜSSELDORF, DE

- Fecha de la publicación del folleto de la patente: **20.04.2012**
- 72 Inventor/es:

Lenzen, Frank y Ladegourdie, Gerard

(74) Agente/Representante: Roeb Díaz-Álvarez, María

DESCRIPCIÓN

Composiciones aglutinantes de resina de fenol-aldehído de resol alcalino

25

40

45

50

60

65

У

- 5 Esta invención se refiere a composiciones aglutinantes de fenol-aldehído de resol alcalino y su uso en la producción de artículos de material particulado amalgado, tales como moldes de fundición, núcleos de fundición o alimentadores.
- El documento EP 0 211 799 describe una composición aglutinante que comprende una solución básica acuosa de una resina de fenol formaldehído que se va a curar de acuerdo con la Patente EP-PS 86615 con un alquilformiato gaseoso y que incluye un modificador que consiste en glicerina y opcionalmente polietilenglicol al 1-10% en peso. Sin embargo, el documento EP 0 211 799 no describe resinas que contienen oxianiones.
- El documento EP 0 323 096 B2 describe una composición aglutinante que comprende una solución acuosa alcalina de una resina de fenol-aldehído de resol y un oxianión que puede formar un complejo estable entre la resina y el oxianión. El documento EP 0 323 096 B2 también describe un procedimiento para la producción de un artículo de material particulado amalgado, tal como un molde o núcleo de fundición, en el que se forme una mezcla de material particulado y la composición aglutinante en una forma deseada, y después el gas dióxido de carbono se pasa a través de la forma deseada para hacer que el oxianión forme un complejo estable con la resina y de esta manera curar la resina.
 - El documento EP 0 503 758 B1 describe una composición aglutinante que comprende una solución acuosa alcalina de una resina de fenol-aldehído de resol y un oxianión que puede formar un compuesto estable con la resina, en la que la cantidad de álcali presente en la solución es suficiente para evitar sustancialmente la formación de un complejo estable entre la resina y el oxianión, caracterizada porque la composición aglutinante tiene una proporción molar de álcali con respecto a fenol de entre 1,5:1 a 2,5:1 y la composición aglutinante también contiene un etilenglicol monoalquil éter.
- El documento EP 0 503 759 B1 describe una composición aglutinante que comprende una solución acuosa alcalina de una resina de fenol-aldehído de resol y un oxianión que puede formar un complejo estable con la resina, en la que la cantidad de álcali presente en la solución es suficiente para evitar sustancialmente la formación de un complejo estable entre la resina y el oxianión, caracterizada porque la composición aglutinante también contiene pirrolidona o una pirrolidona N-sustituida y porque la pirrolidona o la pirrolidona N-sustituida está presente en una cantidad del 1% a 10% en peso en base al peso de la composición aglutinante.
 - EP 0 508 566 B1 describe una composición aglutinante que comprende una solución acuosa alcalina de una resina de fenol-aldehído de resol y un oxianión que puede formar un complejo estable con la resina, en la que la cantidad de álcali presente en la solución es suficiente para evitar sustancialmente la formación de un complejo estable entre la resina y el oxianión, caracterizada porque la composición aglutinante tiene una proporción molar de álcali con respecto a fenol de 1.5:1 a 2,5:1 y la composición aglutinante también contiene feniletilenglicol éter.
 - El documento EP 0 556 955 describe una composición aglutinante que comprende una solución acuosa alcalina de una resina de fenol-aldehído de resol y un oxianión que puede formar un complejo estable con la resina, en la que la cantidad de álcali presente en la solución es suficiente para evitar sustancialmente la formación de un complejo estable entre la resina y el oxianión, caracterizada porque la composición aglutinante también contiene un propilenglicol alquil éter en una cantidad de tal forma que el propilenglicol alquil éter es miscible en la solución acuosa.
 - El documento WO 97/18913 A describe un procedimiento en caja fría para preparar formas de fundición.
 - El documento US 4452927 describe área revestida de resina para operaciones de moldeo en cáscara de fundición que elimina la fisuración de los moldes en el momento del vertido.
- Sorprendentemente se ha descubierto que una composición aglutinante que puede producirse mediante la adición de polalquilenglicol a una mezcla acuosa alcalina que comprende una resina base de fenol-aldehído de resol y un oxianión que puede formar un complejo estable con la resina,
 - en la que la cantidad de álcali presente en la composición aglutinante es suficiente para evitar sustancialmente la formación de un complejo estable entre la resina presente en la composición aglutinante y el oxianión,
 - en la que la composición aglutinante tiene una proporción molar de álcali, expresado como iones de hidroxilo, con respecto a fenol de 1,0:1 a 2,5:1, preferiblemente de 1,5:1 a 2,5:1. Para una selección de mejoras específicas, véase a continuación.

Por consiguiente, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1.

La expresión "polialquilenglicol" comprende dialquilenglicoles, y los polialquilenglicoles técnicamente preferidos con 3 o más unidades de alquilenglicol. En cuanto a polialquilenglicoles preferidos, véase a continuación. El polialquilenglicol presente en la composición aglutinante de la presente invención tiene 3 o más unidades de alquilenglicol y es polietilenglicol o una mezcla de polietilenglicol con un polialquilenglicol más.

El mecanismo de la formación del complejo, especialmente la formación de complejos estables, entre la resina y el oxianión se analiza en el documento EP 0 323 096 B2, página 2, párrafo [0010].

15

20

50

55

Se describen resinas de fenol-aldehído de resol y los oxianiones adecuados para su uso en la composición aglutinante de la invención, y procedimientos adecuados para producir la resina en el documento EP 0 323 096 A y B2. Véase, en particular, el documento EP 0 323 096 B2, página 2, párrafos [0011] a [0027].

La resina de fenol-aldehído de resol preferida es una que contiene predominantemente moléculas en las que los residuos fenólicos adyacentes se unen mediante puentes que forman grupos de metileno entre la posición orto y para ya que dichas moléculas tienen un gran número de sitios para la formación de complejos con los oxianiones. Las moléculas en las que los residuos fenólicos se unen mediante puentes de metileno orto-orto tienen muy pocos sitios para la formación de complejos con oxianiones, (en el caso de una molécula lineal sólo un sitio en cada extremo), y, por lo tanto, es deseable que dichas moléculas estén ausentes, o que estén presentes en la resina en cantidades relativamente pequeñas. Pueden usarse resinas que contienen moléculas que tienen residuos fenólicos unidos mediante una combinación de puentes de metileno orto-para y orto-orto pero son menos preferidas.

Con el objeto de maximizar el número de sitios para formar complejos con los oxianiones, todas las posiciones disponibles en los residuos fenólicos que son orto con respecto al grupo hidroxilo fenólico en una molécula puente de metileno orto-para deben metilarse.

El fenol que se usa para producir la resina de fenol-aldehído de resol es preferiblemente una que produce un producto de condensación cuando reacciona con un aldehído que tiene el mayor número posible de grupos ortometilol. El fenol preferido es el propio fenol. Pueden usarse fenoles sustituidos, tales como p-cresol o m-cresol, o compuestos fenólicos, tales como ácidos p-fenol sulfónicos, ya sea solos o junto con fenol, pero estos producen resinas que dan resultados inferiores en comparación con los resultados dados por las resinas producidas a partir del propio fenol. Por ejemplo, p-cresol sólo puede formar moléculas de fenol-aldehído en las que los residuos fenólicos se unen por puentes de metileno orto-orto y, por lo tanto, las moléculas sólo pueden formar complejos con oxianiones en sus extremos.

Por ejemplo, el aldehído puede ser formaldehído, butiraldehído, glioxal o furfuraldehído. Se prefiere formaldehído.

La resina de fenol-aldehído de resol se produce preferiblemente mediante la condensación del fenol y el aldehído en presencia de un catalizador base que puede ser, por ejemplo, hidróxido de amonio o un hidróxido de metales alcalinos, tal como hidróxido sódico o hidróxido potásico. Se prefieren los catalizadores de hidróxido de metales alcalinos ya que producen una resina en la que los residuos fenólicos se unen predominantemente por puentes de metileno orto-para o para-para y a partir de los cuales los residuos fenólicos unidos por puentes de metileno orto-orto están básicamente ausentes.

Pueden usarse otros catalizadores, tales como acetato de cinc, ya sea solos o junto con un hidróxido de metales alcalinos. Dichos catalizadores como el acetato de cinc, producen resinas que tienen una estructura puente mixta que contiene puentes de éter bencílico orto-orto y puentes de metileno orto-para, que se prefiere en algunos casos. La proporción molar del aldehído (expresado como formaldehído) con respecto a fenol en la resina puede estar en el intervalo de 1:1 a 3:1, pero está preferiblemente en el intervalo de 1,6:1 a 2,5:1, más preferiblemente 2,2:1 a 2,4:1.

Después de la producción, la resina de fenol-aldehído de resol se hace alcalina mediante la adición de, por ejemplo, hidróxido sódico o hidróxido potásico, que se añade convenientemente en forma de una solución acuosa. El álcali preferido es hidróxido potásico ya que da como resultado una composición aglutinante que tiene una viscosidad inferior para un grado determinado de polimerización de la resina en comparación con el hidróxido sódico y el rendimiento de la composición aglutinante es superior.

La proporción molar del álcali total presente en el aglutinante (expresado como iones de hidroxilo) con respecto a fenol está preferiblemente en el intervalo de 1,0:1 a 2,5:1, más preferiblemente 1,5:1 a 2,5:1. El álcali total incluye cualquier álcali usado como catalizador en la síntesis de la resina, cualquier álcali adicional que pueda añadirse durante la síntesis y el álcali añadido después de la síntesis de la resina y durante la fabricación del aglutinante.

Los oxianiones para su uso en el procedimiento y la composición aglutinante de la invención son iones de borato, estannato y aluminato. Se prefieren iones de borato, así como iones de aluminato (como se describe en el documento DE 199 38 043 C2).

El oxianión puede introducirse en la composición aglutinante mediante la adición de, por ejemplo, sales de oxianiones de metales alcalinos, tales como tetraborato sódico decahidrato, tetraborato potásico tetrahidrato, metaborato sódico, pentaborato sódico, estannano sódico trihidrato o aluminato sódico, o una sal de oxianión de amonio, tal como borato de amonio. Los iones de borato también pueden introducirse mediante la adición de ácido bórico o pueden formarse mediante la reacción entre el óxido bórico y el álcali añadidos en la solución aglutinante.

5

10

20

25

30

35

40

45

55

60

65

La proporción molar de los oxianiones (expresados como boro, estaño, etc.) con respecto a fenil está preferiblemente en el intervalo de 0,1:1 a 1:1. Cuando el oxianión es borato, la proporción molar de boro con respecto a fenol está más preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 0,4.

Se prefiere que en una composición aglutinante de acuerdo con la presente invención, el polialquilenglicol se añada en una cantidad de tal forma que el polialquilenglicol sea miscible con la solución acuosa.

De acuerdo con un aspecto más de la invención, se proporciona un procedimiento para la producción de un artículo de material particulado amalgado en el que se forma una mezcla que comprende material particulado y una composición aglutinante en una forma deseada y la composición aglutinante se cura pasando gas dióxido de carbono a través de la forma conformada, en el que la composición aglutinante usada es una composición de acuerdo con la presente invención como se ha descrito anteriormente.

Cuando la composición aglutinante de la presente invención se usa en un procedimiento de acuerdo con la invención con el objeto de producir moldes de fundición, núcleos de fundición o alimentadores a partir de materiales particulados (refractarios), el material particulado (refractario) puede seleccionarse entre cualquiera de dichos materiales conocidos para este uso. Los ejemplos de materiales adecuados incluyen arenas de sílice, olivino, cromita y circonita.

Se prefiere un procedimiento para la producción de un artículo de material particulado amalgado que comprende la formación en la forma deseada (en particular la forma de un núcleo de fundición, un molde de fundición o un alimentador) de una mezcla de material particulado y una composición aglutinante que comprende una solución acuosa alcalina de una resina de fenol-aldehído de resol, un oxianión que puede formar un complejo estable con la resina, y un polialquilenglicol en una cantidad de tal forma que el polialquilenglicol sea miscible con la solución acuosa, y que pase gas dióxido de carbono a través de la forma conformada para hacer que el oxianión forme un complejo estable con la resina, y de esta manera curar la resina. La composición aglutinante y el procedimiento de la invención son de valor particular para fabricar moldees de fundición, núcleos de fundición y alimentadores y esto es en particular con referencia a lo que la invención describirá. Como se ha indicado anteriormente, se describen resinas de fenol-aldehído y oxianiones adecuados para su uso en las composiciones aglutinantes de la invención, y procedimientos adecuados para producir la resina de fenol-aldehído en el documento EP 0 323 096 A.

Los polialquilenglicoles adecuados son aquellos en los que las cantidades necesaria para producir efectos beneficiosos sobre el rendimiento de la composición aglutinante son miscibles con la solución aglutinante acuosa alcalina. Los ejemplos de polialquilenglicol adecuados son polietilenglicol (en particular polietilenglicol 200-2000), polipropilenglicol, etc. En composición aglutinantes preferidas de la presente invención el polialquilenglicol es polietilenglicol o una mezcla de polietilenglicol con más cantidad de polialquilenglicol, preferiblemente polipropilenglicol. Según aumenta la longitud de la cadena de los polialquilenglicoles los polialquilenglicoles se vuelven más hidrófobos. Como resultado, ciertos polialquilenglicoles son inmiscibles con la solución aglutinante acuosa en todos los niveles de adición, y otros polialquilenglicoles de longitud de cadena de carbono más corta de los monómeros son sólo miscibles con la solución aglutinante acuosa a bajos niveles de adición.

Por lo tanto, la cantidad de polialquilenglicol añadida depende de la composición química del polialquilenglicol particular, y está preferiblemente en el intervalo del 1% al 40% en peso en base al peso de la composición aglutinante.

A diferencia de los disolventes usados en algunos documentos de la técnica anterior que se han descrito anteriormente, los polialquilenglicoles usados en la presente invención tienen dos grupos OH y varios átomos de éter oxígeno por molécula. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, parece que como resultado interactúan con los componentes de la composición aglutinante de una manera mucho más fuerte que los disolventes usados en la técnica anterior que se ha analizado anteriormente, ya que, generalmente, la presencia de polialquilenglicol no puede detectarse en la composición aglutinante de la presente invención, ni mediante análisis por GC ni por GC/MS. Aparentemente, al menos parte del polialquilenglicol presente en las composiciones aglutinantes de la presente invención reacciona con otros componentes de la composición aglutinante. Por ejemplo, pueden reaccionar con cationes (por ejemplo, similares a complejos corona de éter, y/o los grupos OH pueden reaccionar con la resina o los oxianiones para formar éteres. Por lo tanto, el polialquilenglicol añadido se considera que es un disolvente reactivo y al menos parte del polialquilenglicol añadido a la presente composición aglutinante parece funcionar como un aditivo de mejora del rendimiento en lugar de como un disolvente. Por lo tanto, la resina presente en una composición aglutinante de la presente invención es (a) la resina base, (b) la resina base modificada mediante la reacción con

polialquilenglicol, o (c) una mezcla de (a) y (b).

La adición del polialquilenglicol tiene, como las pruebas han demostrado, uno o más efectos beneficiosos sobre el rendimiento de la composición aglutinante en forma de un aglutinante para fabricar moldes de fundición, núcleos de fundición y alimentadores, dependiendo de la composición de la resina particular y el polialquilenglicol usado.

Los efectos beneficiosos incluyen:

5

20

25

30

55

- (I) resistencia del molde, núcleo o alimentador mejorada inmediatamente después de la gasificación con gas dióxido de carbono (véase los ejemplos, a continuación),
 - (II) resistencia mejorada después de que los moldes, núcleos o alimentadores gasificados se hayan almacenado antes de su uso, por ejemplo, para durante 24 horas o más (véase los ejemplos, a continuación),
- (III) resistencia mejorada de los moldes, núcleos o alimentadores que se han revestido con un revestimiento basado en alcohol que se ha secado quemando el alcohol, antes de almacenar los moldes, núcleos o alimentadores.
 - (IV) fluidez de la arena mixta mejorada (en particular en comparación con composiciones aglutinantes típicas que comprenden butil diglicol),
 - (V) acabado y dureza del canto de los moldes, núcleos o alimentadores mejorados,
 - (VI) olor reducido, especialmente durante la preparación del núcleo (en particular en comparación con composiciones aglutinantes que comprenden dietilenglicol mono n-butil éter, véase el documento EP 0 503 758).
 - En una composición aglutinante preferida de acuerdo con la presente invención el polialquilenglicol se añade en una cantidad del 1% al 40% en peso en base al peso total de la composición aglutinante. Sin embargo, se prefiere una cantidad de polialquilenglicol del 3% al 15% en peso en base al peso total de la composición aglutinante, y se ha descubierto que pueden obtenerse especialmente beneficios adicionales en cuanto a propiedades de almacenamiento mejoradas, una resistencia superior a la flexión de los núcleos, moldes y alimentadores, en cantidades en el intervalo del 3% al 15%, en particular al usar polietilenglicol. Cantidades mayores en determinados casos dan como resultado una resistencia a la flexión reducida.
- La composición aglutinante de la invención contiene además preferiblemente un silano. Preferiblemente, el silano es gammaaminopropiltrietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, fenol trimetoxisilano o gammaglicidoxipropiltrimetoxisilano o una mezcla de los mismos. Se prefiere que la cantidad total de silano presente sea del 0.2% al 1.0% en peso en base al peso de la composición aglutinante.
- Un aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso de un polialquilenglicol de acuerdo con la reivindicación 8.
 - Las explicaciones que se han proporcionado anteriormente con respecto a los constituyentes preferidos de la composición aglutinante aplican *mutatis mutandis*.
- Es decir, en un uso de acuerdo con la presente invención, el polialquilenglicol es polietilenglicol o una mezcla de polietilenglicol con un polialquilenglicol más, preferiblemente propilenglicol. Preferiblemente, el polialquilenglicol se usa en una cantidad del 1% al 40%, preferiblemente en una cantidad del 3% al 15% en peso en base al peso total de la composición aglutinante. Preferiblemente, la composición aglutinante contiene además de los componentes aglutinantes y el polialquilenglicol un silano, preferiblemente, gammaaminopropiltrietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, fenol trimetoxisilano o gammaglicidoxipropiltrimetoxisilano, preferiblemente en una cantidad del 0,2% al 1,0% en peso en base al peso total de la composición aglutinante.
 - Un aspecto más de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición aglutinante, en particular una composición aglutinante de acuerdo con la reivindicación 12, en particular una composición aglutinante de acuerdo con la presente invención (como se ha definido anteriormente), comprendiendo el método la siguiente etapa:
- Preparar una mezcla acuosa alcalina que comprende una resina base de fenol-aldehído de resol, un oxianión y un polialquilenglicol con 3 o más unidades de alquilenglicol, en la que el oxianión puede formar un complejo estable con la resina presente en dicha mezcla, en la que la cantidad de álcali presente en dicha mezcla es suficiente para evitar sustancialmente la formación de un complejo estable entre la resina presente en dicha mezcla y el oxianión, en el que la mezcla tiene una proporción molar de álcali, expresado como iones de hidroxilo, con respecto a fenol de 1,0:1 a 2,5:1, preferiblemente de 1,5:1 a 2,5:1.
- De nuevo, las explicaciones que se han proporcionado anteriormente con respecto a los constituyentes preferidos de la composición aglutinante aplican *mutatis mutandis*.

Por lo tanto, en un procedimiento de la presente invención el polialquilenglicol se usa preferiblemente en una cantidad del 1% al 40%, preferiblemente en una cantidad del 3% al 15% en peso en base al peso total del aglutinante. En determinados casos mayores cantidades dan como resultado una resistencia a la flexión reducida.

Un artículo de acuerdo con la presente invención, concretamente un artículo de material particulado amalgado,

- puede producirse mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención y/o
- comprende una composición aglutinante endurecida, siendo la composición aglutinante una composición aglutinante de acuerdo con la presente invención.
- Un artículo preferido de la presente invención de material particulado amalgado es un molde de fundición, un núcleo 15 de fundición o un alimentador. El experto en la técnica tendrá cuidado de que los materiales usados sean compatibles entre sí. Por ejemplo, los alimentadores no deben contener ningún otro constituyente, por ejemplo, aluminio, de forma que puedan reaccionar con constituyentes de la composición aglutinante, por ejemplo, hidróxido alcalino, de manera que disminuya el rendimiento de los artículos.
- Las explicaciones que se han proporcionado anteriormente con respecto a los constituyentes preferidos de la 20 composición aglutinante, así como las explicaciones que se han proporcionado con respecto al procedimiento para la producción de un artículo de material particulado amalgado aplican mutatis mutandis.

A continuación, la invención se explica adicionalmente mediante ejemplos:

Ejemplos

Los ejemplos comparativos 1 a 7 y los aglutinantes correspondientes (composiciones aglutinantes) 1 a 7 descritos a continuación en este documento son sólo con fines comparativos y no son ejemplos/aglutinantes de acuerdo con la presente invención.

Generalmente, se preparó una resina de fenol-formaldehído de resol (no de acuerdo con la invención) de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento EP 0 508 566 B1, página 3, Ejemplo 1, líneas 1-36, con una desviación menor en la etapa 7 (véase a continuación).

Por lo tanto, se sintetizó una resina de fenol-formaldehído de resol que tenía la siguiente composición:

Fenol	800,00 g
Paraformaldehído al 91 % P/P	642,20 g
Solución de hidróxido sódico al 50% P/P	40,85 g
Proporción molar de formaldehído:fenol	2,3:1
Proporción molar de OH (de álcali):fenol	0,06:1
Agua en una composición de partida	5,2% P/P

Se usó el siguiente procedimiento:

- 1. Carga y fusión del fenol
- 2. Carga del paraformaldehído y parte de la solución de hidróxido sódico y calor a 60-65 °C a una velocidad de 1 °C por minuto
- 3. Enfriamiento para contrarresta la reacción exotérmica y mantenerla a 60-65 °C mientras que se añade el resto de la solución de hidróxido sódico durante un periodo de 1 hora
- 4. Calor a 75 °C a una velocidad de 1 °C por minuto
- 5. Mantener a 75 °C durante 30 minutos
- 6. Calor a 85 °C a una velocidad de 1 °C por minuto
- 7. Mantener a 85 °C durante el tiempo suficiente para que la resina alcance una viscosidad de 4000-6000 cp a 25 °C 55 como se midió en una muestra de 25 g diluida con 15 g de una solución acuosa al 50% p/p de hidróxido potásico usando el procedimiento de acuerdo con la norma DIN 53018 Parte 2 (en lugar del procedimiento de acuerdo con el documento EP 0 508 566 B1).

5

10

25

30

35

40

45

50

Usando la resina obtenida de esta manera, se preparó el aglutinante base 1 de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento EP 0 508 566.

Por lo tanto, la resina se usó para producir un aglutinante base 1 que tenía la siguiente composición en peso:

Resina	25 partes
Solución acuosa al 50% P/P de hidróxido potásico	35 partes
Bórax	5,5 partes
gammaaminopropiltrietoxisilano	0,39 partes

A la resina se le añadió la solución de hidróxido potásico, la temperatura subió debido a que la reacción exotérmica se controló y la resina se enfrió. Se añadió el bórax y se mezcló en la resina hasta que se hubo disuelto. Después, se añadió silano a una temperatura por debajo de 30 °C. La proporción molar del álcali con respecto a fenol era de aproximadamente 2:1.

El aglutinante resultante es el Aglutinante Base.

Ejemplo Comparativo 1-Aglutinante 1:

5

10

15

20

30

35

40

45

50

55

Aglutinante Base, preparado como se ha descrito anteriormente (similar al Aglutinante 1 del Ejemplo 1 del documento EP 0 508 566).

Ejemplo Comparativo 2-Aglutinante 2:

Se preparó una composición disolviendo el 2% en peso de fenil monoetilenglicol éter puro (2-fenoxietanol) en el 98% en peso del Aglutinante Base, preparado como se ha descrito anteriormente (similar al Aglutinante 2 del Ejemplo 1 del documento EP 0 508 566).

25 Ejemplo Comparativo 3-Aglutinante 3:

Se preparó una composición disolviendo el 5% en peso de fenil monoetilenglicol éter puro al 95% en peso del Aglutinante Base, preparado como se ha descrito anteriormente (similar al Aglutinante 3 del Ejemplo 2 del documento EP 0 508 566).

Ejemplo Comparativo 4-Aglutinante 4:

Se preparó una composición disolviendo el 5% en peso de etilenglicol monometil éter puro en el 95% en peso del Aglutinante Base, (similar al Aglutinante 6 del Ejemplo 2 del documento EP 0 503 758).

Ejemplo Comparativo 5-Aglutinante 5:

Se preparó una composición disolviendo el 5% en peso de trietilenglicol monometil éter puro en el 95% en peso del Aglutinante Base (similar al Aglutinante 14 del Ejemplo 4 del documento EP 0 503 758).

Ejemplo Comparativo 6-Aglutinante 6:

Se preparó una composición disolviendo el 5% en peso de dipropilenglicol metil éter puro en el 95% en peso del Aglutinante Base (similar al Aglutinante 5 del Ejemplo 1 del documento EP 0 556 955).

Ejemplo Comparativo 7-Aglutinante 7:

Se preparó una composición disolviendo el 5% en peso de N-metil-2-pirrolidona pura en el 95% en peso del Aglutinante Base (similar al Aglutinante 8 del Ejemplo 3 del documento EP 0 503 759).

Ejemplo 1-Composición aglutinante 8 (Aglutinante 8):

Se preparó una composición aglutinante de acuerdo con la invención disolviendo el 5% en peso de polietilenglicol 400 puro en el 95% en peso del Aglutinante Base.

Ejemplo de Implementación:

Procedimiento General

Todas las composiciones aglutinantes 1 a 8 se ensayaron como aglutinantes para arena de fundición de acuerdo con el siguiente procedimiento:

7

Se mezclaron 3 partes en peso del aglutinante respectivo con arena de sílice H33 (AFS 46) y la mezcla se usó para preparar núcleos de acuerdo con el procedimiento descrito en VDGP73 (Verein Deutscher Giessereifachleute, Merkblatt P 73, Febrero de 1996).

- 5 Los núcleos se endurecieron por el paso de gas dióxido de carbono durante tiempos diferentes a una presión de 1 bar de presión de línea y un caudal de 6,0 litros por minuto. Algunos de los núcleos se probaron inmediatamente después de la gasificación.
- Algunos se probaron después de su almacenamiento durante 3 días en condiciones de almacenamiento en seco (temperatura de 17 a 20 °C, humedad relativa al 30-35%) y los demás se probaron después de su almacenamiento durante 3 días en condiciones de almacenamiento en húmedo (temperatura de 26 a 28 °C, humedad relativa del 85 al 90%). Los resultados de resistencia a la flexión obtenidos se muestran en la Tabla 1 que se muestra a continuación.
- 15 Como puede observarse a partir de la Tabla 1, la resistencia a la flexión del núcleo en base a la composición aglutinante 8 de acuerdo con la presente invención es superior a todos los ejemplos comparativos, mostrando únicamente el ejemplo comparativo 4 una resistencia a la flexión superior después de 3 días en almacenamiento húmedo y 30 segundos de tiempo de desgasificación.

			Según se	ம்	Alma	Almacenamiento	ento			
		ŏ	desgasificó	çç		seco		Aln	Almacenamiento húmedo	úmedo
Tabla 1 (Resistencia a la flexión)	a a la flexión)		Tiempo de	e Se	F	Tiempo de	a)	Almacenam	Almacenamiento en condiciones húmedas	ones húmedas 85.90%)
		s)	desgasificación (segundos)	ación ss)	s)	desgasificación (segundos)	ión (i	Tie	Tiempo de desgasificación (segundos)	icación
Aglutinante	Aditivo	30	09	120	30	09	120	30	09	120
Aglutinante 1 (comparación)	sin aditivo	35	42	90	46	44	45	36	38	38
Aglutinante 2 (comparación)	fenil monoetilenglicol éter al 2%	53	09	99	72	62	75	09	62	09
Aglutinante 3 (comparación)	fenil monoetilenglicol éter al 5%	52	61	89	62	84	80	89	99	99
Aglutinante 4 (comparación)	etilenglicol monometil éter al 5%	52	58	61	107	109	111	68	85	85
Aglutinante 5 (comparación)	trietilenglicol monometil éter al 5%	43	49	54	119	133	128	71	7.1	65
Aglutinante 6 (comparación)	dipropilenglicol metil éter al 5%	38	40	46	81	74	92	74	1.4	49
Aglutinante 7 (comparación)	N-metil-2-pirrolidona al 5%	40	47	20	100	107	102	68	99	29
Aglutinante 8 (de acuerdo con la	polietilenglicol 400 al 5%	58	63	02	123	140	133	83	88	06
presente invencion)										

REIVINDICACIONES

- Una composición aglutinante para su uso en un procedimiento para la producción de un artículo de material particulado amalgado en la que se forma una mezcla que comprende material particulado y la composición aglutinante en una forma deseada y la composición aglutinante se cura pasando por gas dióxido de carbono a través de la forma conformada, en la que la composición aglutinante puede producirse mediante la adición de polialquilenglicol con 3 o más unidades de alquilenglicol a una mezcla acuosa alcalina que comprende una resina base de fenol-aldehído de cresol y un oxianión que forman un complejo estable con la resina base,
- 10 en la que la cantidad de álcali presente en la composición aglutinante es suficiente para evitar sustancialmente la formación de un complejo estable entre la resina presente en la composición aglutinante y el oxianión,

en la que la composición aglutinante tiene una proporción molar de álcali, expresado como iones de hidroxilo, con respecto a fenol de 1,0:1 a 2,5:1

en la que el oxianión se selecciona entre el grupo que consiste en iones de borato, estannato y aluminato,

15

30

en la que el polialquilenglicol es polietilenglicol o una mezcla de polietilenglicol con más cantidad de polialquilenglicol,

20 y en la que el polialquilenglicol se añade en una cantidad del 1% al 40% en peso en base al peso total de la composición aglutinante.

- 2. Una composición aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el 25 polialquilenglicol es polietilenglicol o una mezcla de polietilenglicol con polipropilenglicol.
 - 3. Una composición aglutinante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque el polialquilenglicol se añade en una cantidad del 3% al 15% en peso en base al peso total de la composición aglutinante.
 - 4. Una composición aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque la composición contiene además un silano.
- 5. Una composición aglutinante de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque el silano es gammaaminopropiltrietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, fenol trimetoxisilano o gammaglicidoxipropiltrimetoxisilano o una mezcla de los mismos.
- 6. Una composición aglutinante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizada porque la cantidad total de silano presente es del 0,2% al 1,0% en peso en base al peso de la composición 40 aglutinante.
- 7. Un procedimiento para la producción de un artículo de material particulado amalgado en el que se forma una mezcla que comprende material particulado y una composición aglutinante en una forma deseada, y la composición aglutinante se cura pasando gas dióxido de carbono a través de la forma conformada, caracterizado porque la composición aglutinante usada es una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 8. Uso de un polialquilenglicol con 3 o más unidades de alquilenglicol en forma de un disolvente o constituyente de disolvente y/o un aditivo de mejora del rendimiento en una composición aglutinante para su uso en un procedimiento para la producción de un artículo de material particulado amalgado en el que se forma una mezcla que comprende material particulado y la composición aglutinante en una forma deseada y la composición aglutinante se cura pasando gas dióxido de carbono a través de la forma conformada, en el que la composición aglutinante comprende una solución acuosa alcalina de una resina de fenol-aldehído de resol y un oxianión que puede formar un complejo estable con la resina, en el que la cantidad de álcali presente en la solución es suficiente para evitar sustancialmente la formación de un complejo estable entre la resina y el oxianión,

en el que la composición aglutinante tiene una proporción molar de álcali, expresado como iones de hidroxilo, con respecto a fenol de 1,0:1 a 2,5:1

60 en el que el oxianión se selecciona entre el grupo que consiste en iones de borato, estannato y aluminato,

en el que el polialquilenglicol es polietilenglicol o una mezcla de polietilenglicol con más cantidad de polialquilenglicol,

65 en el que el polialquilenglicol se añade en una cantidad del 1% al 40% en peso en base al peso total de la composición aglutinante.

- 9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el polialquilenglicol es una mezcla de polietilenglicol con polipropilenglicol.
- 5 10. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizado porque el polialquilenglicol se usa en una cantidad del 3% al 15% en peso en base al peso total de la composición aglutinante.
- 11. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque la composición contiene además un silano, preferiblemente, gammaaminopropiltrietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-10 aminopropiltrimetoxisilano; fenol trimetoxisilano o gammaglicidoxipropiltrimetoxisilano, preferiblemente en una cantidad del 0,2% al 1,0% en peso en base al peso total de la composición aglutinante.
 - 12. Procedimiento de preparación de una composición aglutinante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende la siguiente etapa:
- Preparar una mezcla acuosa alcalina que comprende una resina base de fenol-aldehído de resol, un oxianión y un polialquilenglicol con 3 o más unidades de alquilenglicol, en la que el oxianión puede formar un complejo estable con la resina presente en dicha mezcla, en la que la cantidad de álcali presente en dicha mezcla es suficiente para evitar sustancialmente la formación de un complejo estable entre la resina presente en dicha mezcla y el oxianión, en la que la mezcla tiene una proporción molar de álcali, expresado como iones de hidroxilo, con respecto a fenol de 1,0:1 a 2,5:1

en la que el oxianión se selecciona entre el grupo que consiste en iones de borato, estannato y aluminato, en la que el polialquilenglicol es polietilenglicol o una mezcla de polietilenglicol con más cantidad de 25 polialquilenglicol,

en la que el polialquilenglicol se añade en una cantidad del 1% al 40% en peso en base al peso total de la composición aglutinante.

- 30 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el polialquilenglicol se usa en una cantidad del 3% al 15% en peso en base al peso total de la composición aglutinante.
 - 14. Artículo de material particulado amalgado que puede producirse mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7
- 35 y/o que comprende una composición aglutinante endurecida, siendo la composición aglutinante una composición aglutinante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 15. Artículo de material particulado amalgado de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el artículo es 40 un molde de fundición, un núcleo de función o un alimentador.