

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 491**

51 Int. Cl.:

**C08G 8/26** (2006.01)  
**C08L 61/14** (2006.01)  
**B22C 1/22** (2006.01)  
**C08K 3/10** (2006.01)  
**C08K 5/13** (2006.01)  
**C08K 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2011 E 11165587 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2522683**

54 Título: **Novolaks de fenol/formaldehído modificadas con éster silícico y su uso para la producción de sustratos revestidos con resina**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.03.2014**

73 Titular/es:

**HÜTTENES-ALBERTUS CHEMISCHE-WERKE  
GMBH (100.0%)  
Wiesenstrasse 23-64  
40549 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**EGELER, NICOLAS DR.;  
TORBUS, MAREK DR.;  
KNEZEVIC, MILAN;  
BAE, GEE HO;  
LAITAR, ROBERT;  
TRINOWSKI, DOUGLAS y  
SEELBACH, WOLFGANG DR.**

74 Agente/Representante:

**ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María**

ES 2 450 491 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

Novolaks de fenol/formaldehído modificadas con éster silícico y su uso para la producción de sustratos revestidos con resina

5 La invención se refiere a una resina que puede prepararse mediante la reacción de una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo, al uso de la misma como un revestimiento y/o aglutinante para un material en forma de partículas, a un material en forma de partículas revestido con dicha resina y a métodos de fabricación de tal resina y a un material en forma de partículas revestido con tales resinas. Los usos preferidos de la resina y el material en forma de partículas revestido se indican a continuación.

15 Desde que se desarrolló el proceso Croning o "en cáscara" (término alemán: Maskenformverfahren, denominado a continuación en el presente documento proceso de moldeo en cáscara) para fabricar núcleos y moldes, en Alemania por Johannes Croning a finales de los años 30, se ha convertido en uno de los procesos de aglutinación de arena de fundición usados más ampliamente. Incluso hoy en día, hay coladas que pueden realizarse únicamente mediante el proceso en cáscara.

20 La arena y otro material en forma de partículas usado para el proceso en cáscara deben revestirse previamente con resina, comprendiendo el revestimiento también un agente de curado. Sin embargo, muchas fundiciones no tienen el equipo necesario para revestir la arena. Por lo tanto, adquieren la arena revestida de un proveedor externo.

La arena (u otro material en forma de partículas) puede revestirse de acuerdo con el proceso de revestimiento a temperatura moderada o el proceso de revestimiento en caliente:

25 El proceso de revestimiento a temperatura moderada típicamente usa una resina novolak fenólica disuelta un disolvente (solución de resina) y un agente de curado que está premezclado con la mezcla de resina/disolvente o dispersado en agua. La arena precalentada se carga en una mezcladora. La mezcla de resina/disolvente se añade ya sea en solitario seguido del agente de curado y aditivos o como una premezcla con la resina y el disolvente. El disolvente se retira de la mezcla de arena mediante calor y fricción y soplando aire templado a través de la mezcladora de arena o aplicando un ligero vacío. Después de la descarga y tamizado, queda una arena revestida con resina seca con el agente de curado ya en su interior.

35 El proceso de revestimiento en caliente usa una resina novolak fenólica sólida que se aplica en forma de escamas o pastillas, y un agente de curado seco que puede estar dispersado en agua. La arena se precalienta a 130-160 °C antes de cargarla en la mezcladora. La resina en escamas se añade y después se funde sobre la arena. El agente de curado se añade con el agua. La arena se enfría soplando aire a través de la mezcladora de arena. Después de la descarga, el tamizado y el enfriamiento adicional, queda una arena revestida con resina seca con el agente de curado ya en su interior, sin emitir ningún disolvente a la atmósfera.

40 En ambos procesos, la resina fenólica se usa en una cantidad en un intervalo del 1,0 al 5,0 % en peso de la arena. El agente de curado usado más comúnmente (agente de reticulación) hexametilentetramina (denominado, en lo sucesivo en este documento, "Hexa") se usa en una cantidad en el intervalo del 5,0 al 18,0 % en peso de la resina. Parte o toda la hexametilentetramina puede reemplazarse con resoles reactivos que pueden reticularse también y curar la resina novolak.

45 Se usan diversos aditivos durante la operación de revestimiento para fines específicos. Puede añadirse, por ejemplo, óxido de hierro para evitar el craqueo térmico y proporcionar refrigeración y minimizar los defectos relacionados con el gas. A menudo se añaden otros aditivos como estearato de calcio y estearato de cinc o ceras naturales o sintéticas como agentes de liberación y lubricantes para mejorar la fluidez de la mezcla de arena.

50 El proceso en cáscara tiene ventajas considerables sobre otros procesos. La mejor capacidad de soplado y superior fluidez de la arena en cáscara (en particular si contiene lubricantes) permite soplar núcleos complejos. También es posible la fabricación de núcleos huecos. El proceso de moldeo en cáscara ofrece una excelente reproducción superficial. Debido a que la vida útil de la arena en cáscara revestida es indefinida, las máquinas no requieren la retirada de arena al final de periodo de producción. La vida durante el almacenamiento de los moldes o núcleos curados es excelente. Estas ventajas hacen al proceso en cáscara preferible sobre otros procesos de curado en caliente, como el proceso en caja templada o en caja caliente. Los núcleos en cáscara tienen una resistencia de manipulación similar o incluso mayor que, por ejemplo, los núcleos en caja caliente.

60 A pesar de las numerosas ventajas ocasionadas por los procesos en cáscara, muchas fundiciones se ven forzadas a reemplazarlos debido a restricciones operativas impuestas por las agencias reguladoras y vecinos preocupados. El proceso en cáscara usa una resina novolak de fenol/formaldehído curada con calor en presencia de hexametilentetramina. La descomposición de la hexametilentetramina durante el curado de la arena en cáscara puede producir formaldehído y amoniaco. La mayor parte del formaldehído de consume durante el curado de la arena en cáscara mientras que parte del amoniaco se evapora y su olor es difícil o imposible de controlar. Adicionalmente, se forma humo durante la fabricación del núcleo y el molde.

Las desventajas del proceso en cáscara descrito anteriormente, o proceso Croning, son las emisiones mencionadas anteriormente, pero también el hecho de que en comparación con otros sistemas aglutinantes es necesario un mayor nivel de aglutinante para generar una resistencia suficiente de un núcleo o un molde. Cuanto mayor es el contenido de aglutinantes orgánicos en la arena revestida con resina conduce a un aumento en las emisiones de gas durante y después de la colada y puede provocar defectos de gas en la colada. Adicionalmente, el coste de los aglutinantes orgánicos es alto en comparación con la arena o un sustrato no revestido. Por lo tanto, se desea proporcionar sustratos de arena revestidos con resina que comprendan una cantidad de aglutinante y agente de curado tan baja como sea posible. Otro efecto ventajoso de tales sistemas con un contenido bajo de aglutinante es que presentan menos olores insoportables durante y después de la colada debido a que está presente una menor cantidad de materia orgánica.

El documento US 2.182.208 A1 desvela una resina sintética que es el producto de reacción de constituyentes que consisten esencialmente en los siguientes reactantes: para-terc-butil-fenol, formaldehído y ortosilicato de tetraetilo. De acuerdo con los ejemplos 1 y 5, se obtiene una resina haciendo reaccionar formaldehído y para-terc-butil-fenol, que después se hace reaccionar con ortosilicato de tetraetilo. La relación en peso en dichos ejemplos puede calcularse a partir de la información desvelada. Es de 4:1 (Ejemplo 1) y de 6,7:1 (Ejemplo 5).

El documento US 2.657.974 A1 desvela una composición para formar moldes y núcleos de arena que comprenden una mezcla íntima no reaccionada de arena de fundición, un aglutinante para resina termoestable fundible sólido y un compuesto tomado entre el grupo que consiste en ortosilicato de tetraalquilo, tetra aralquilo y tetra arilo. Más específicamente, en los ejemplos 1 y 2 se obtiene una mezcla de arena-aglutinante amasando arena de fundición con ortosilicato de tetraetilo y añadiendo una resina de fenol-formaldehído fundible seca a esta mezcla, o incorporando arena de fundición en una premezcla de ortosilicato de tetra etilo y la resina de fenol-formaldehído fundible seca. En cada caso, la relación en masa de resina fenólica/ortosilicato de tetraetilo es 12:1 (calculada a partir de la información desvelada).

El documento US 6.465.542 B1 desvela un sistema aglutinante de dos componentes que consiste en un componente de resina de fenol y un componente de poliisocianato, comprendiendo el componente de resina de fenol una resina de fenol que tiene al menos dos grupos hidroxilo por molécula y comprendiendo el componente de poliisocianato un poliisocianato que tiene al menos dos grupos isocianato por molécula, en el que al menos el componente de resina de fenol contiene un disolvente, y en el que al menos uno del componente de resina de fenol y el componente de poliisocianato comprende un disolvente seleccionado entre el grupo que consiste en silicatos de alquilo, oligómeros de silicato de alquilo y mezclas de los mismos.

El documento WO 2009/130335 A2 describe el uso de una resina fenólica modificada como un aglutinante o un componente de un aglutinante como un material de moldeo o un componente de un material de moldeo, como un laca o un componente de un aislante, como una laca o componente de una laca en el que la resina fenólica modificada comprende unidades de resina fenólica que están sustituidas y/o acopladas con uno o más ésteres de ácido ortosilícico, ácido disilícico y/o uno o más ácidos polisilícicos y/o en el que la resina fenólica modificada puede obtenerse mediante la reacción de los grupos hidroxilo libres de una resina fenólica con uno o más ésteres de ácido ortosilícico, ácido disilícico y/o uno o más ácidos polisilícicos. Las resinas pueden comprender unidades novolak, unidades resol o unidades o,o' resol superiores. En estas resinas modificadas, que pueden obtenerse haciendo reaccionar una resina fenólica novolak con ortosilicato de tetraetilo, la relación en masa de resina fenólica/ortosilicato de tetraetilo preferentemente es de 2:1, más preferentemente 4:1.

Se ha descubierto sorprendentemente que una resina que puede prepararse mediante la reacción de una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo en una relación en masa en el intervalo de 1000:1 a 28:1, preferentemente en el intervalo de 1000:1 a 30:1, en la que el fenol de la novolak de fenol/formaldehído es fenol sustituido o no sustituido o una mezcla de dos o más fenoles, puede usarse ventajosamente como un revestimiento y/o aglutinante para un material en forma de partículas.

De esta manera, el uso de pequeñas cantidades de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) en la preparación de una novolak de fenol/formaldehído modificada con TEOS y el uso de tal novolak de fenol/formaldehído modificada con TEOS para el revestimiento de un material en forma de partículas inorgánico da como resultado partículas inorgánicas revestidas a partir de las cuales pueden obtenerse artículos moldeados de resistencia mejorada.

En el término "novolak de fenol/formaldehído" y en el contexto del párrafo anterior la palabra "fenol" indica cualquier miembro de la clase de los compuestos orgánicos que tienen un anillo aromático de seis miembros de átomos de C con un grupo hidroxilo unido directamente a dicho anillo aromático, así como mezclas de dos o más miembros de dicha clase. Los ejemplos de compuestos que pertenecen a esta clase de compuestos son el propio compuesto fenol (es decir, hidroxibenceno), resorcinol y otros hidroxibencenos sustituidos. A lo largo del texto, los "fenoles" (en plural) indican miembros de dicha clase de compuestos orgánicos.

Correspondientemente, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una resina que puede prepararse mediante la reacción de una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo en una relación en masa en el intervalo de 1000:1 a 28:1, preferentemente en el intervalo de 1000:1 a 30:1, en la que el fenol de la novolak de

fenol/formaldehído es hidroxibenceno sustituido o no sustituido o una mezcla de dos o más de estos fenoles.

Una resina preferida puede prepararse mediante la reacción catalizada de una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo, preferentemente mediante una reacción catalizada por ácido de una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo.

El ortosilicato de tetraetilo (tetraetoxisilano;  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ; N<sup>o</sup> de registro CAS 78-10-4); denominado, en lo sucesivo en este documento, también "TEOS") es un éster etílico del ácido ortosilícico. Puede obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de tetracloruro de silicio con etanol.

Una "novolak de fenol/formaldehído", como se usa en la preparación de las resinas de acuerdo con la presente invención, es una resina fenólica del tipo novolak que puede obtenerse mediante una reacción (polimerización por condensación, denominada también policondensación) de formaldehído (que puede emplearse en forma de una solución acuosa de formaldehído o como paraformaldehído) y uno o más fenoles (como se ha definido anteriormente) en la que dicha reacción se cataliza preferentemente mediante un ácido o una sal de metal divalente. El catalizador ácido preferentemente se selecciona entre el grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido oxálico, ácido sulfámico y ácido paratoluenosulfónico. La sal de metal divalente preferentemente se selecciona entre el grupo que consiste en sales de Zn, Mg, Cd, Pb, Cu, Co y Ni. Se prefieren los acetatos de estos metales y el más preferido es acetato de cinc. Las resinas fenólicas del tipo novolak no contienen grupos metilol. Las novolak son solubles, fundibles, no autocurables y estables durante el almacenamiento.

Preferentemente, el fenol es hidroxibenceno no sustituido o una mezcla de hidroxibenceno no sustituido con uno o más fenoles distintos (otros fenoles = hidroxibencenos sustituidos). En este documento, la expresión "hidroxibenceno no sustituido" indica el compuesto químico hidroxibenceno,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , número de registro CAS 108-95-2. El término "hidroxibenceno", si no se indica otra cosa, se refiere análogamente al compuesto químico hidroxibenceno,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , número de registro CAS 108-5-2. La expresión "otros fenoles" indica correspondientemente miembros de la clase de los compuestos orgánicos que tienen un anillo aromático de seis miembros de átomos de C con un grupo hidroxil unido directamente a dicho anillo aromático, en el que el miembro no es hidroxibenceno.

Más preferentemente, la novolak de fenol/formaldehído se selecciona entre el grupo que consiste en novolak de hidroxibenceno-formaldehído, novolak de hidroxibenceno-alkilfenol-formaldehído, novolak de hidroxibenceno-alkilfenol-formaldehído, novolak de ortofenol-formaldehído superior, novolak de hidroxibenceno-resorcinol-formaldehído, novolak de alkilfenol-resorcinol-formaldehído, novolak de alkilfenol-resorcinol-formaldehído, novolak de resorcinol-formaldehído, novolak de alkilresorcinol-formaldehído, novolak de alkilresorcinol-resorcinol-formaldehído, novolak de alkilresorcinol-resorcinol-formaldehído y mezclas de las mismas.

Preferentemente, la resina definida anteriormente puede prepararse mediante la reacción de una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo en una relación en masa en el intervalo de 200:1 a 28:1, más preferentemente en el intervalo de 50:1 a 28:1.

Se ha encontrado que la resistencia de los artículos moldeados fabricados a partir del material en forma de partículas revestido con una resina preparada por reacción de una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo en una relación en masa por debajo de 28:1 es menor en comparación con los artículos moldeados fabricados a partir del material en forma de partículas revestido con una resina preparada por reacción catalizada de una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo en una relación en masa en el intervalo de 1000:1 a 28:1, preferentemente por encima en el intervalo de 1000:1 a 30:1.

Preferentemente, la novolak de fenol/formaldehído a partir de la cual se prepara la resina de la presente invención definida anteriormente tiene una relación en masa de fenol a formaldehído en el intervalo de 1:0,5 a 1:0,95, preferentemente en el intervalo de 1:0,55 a 1:0,9, más preferentemente en el intervalo de 1:0,6 a 1:0,85. En este documento, se considera la cantidad molar total de todos los "fenoles" (como se ha definido anteriormente) usados en la reacción con formaldehído y se divide por la cantidad molar de formaldehído usado en la reacción.

En los ensayos de aplicación se encontró que una relación molar de formaldehído a fenol entre 0,6 y 0,85 (es decir, una relación molar de fenol a formaldehído en el intervalo de 1:0,6 a 1:0,85) da como resultado los valores de resistencia más altos. Además, con una relación molar menor de formaldehído a fenol (parte reducida de formaldehído), el rendimiento de novolak típicamente es menor, lo que tiene un impacto negativo sobre los costes de producción. Una relación molar más alta de formaldehído a fenol conduce a rendimientos más altos pero también a una novolak con un mayor peso molecular, lo que supone una mayor viscosidad, que hace que el proceso de revestimiento de un sustrato en forma de partículas sea más difícil. Adicionalmente, en algunos casos, la relación de una novolak que tiene una mayor relación molar de formaldehído a fenol con TEOS da como resultado gelificación, y da como resultado un producto de resina con un punto de fusión que es demasiado alto para ciertos usos.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la resina definida anteriormente puede usarse como un revestimiento y/o aglutinante para un material en forma de partículas.

5 De esta manera, la presente invención de acuerdo con este aspecto se refiere al uso de una resina que puede prepararse mediante la reacción de una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo en una relación en masa en el intervalo de 1000:1 a 28:1, preferentemente en el intervalo de 1000:1 a 30:1, como un revestimiento y/o aglutinante para un material en forma de partículas, en la que el fenol de la novolak de fenol/formaldehído es hidroxibenceno sustituido o no sustituido o una mezcla de dos o más de tales fenoles. Se prefiere el uso de una resina que puede prepararse mediante una reacción catalizada de una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo, preferentemente mediante una reacción catalizada por ácido de una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo.

15 En este documento, la resina definida anteriormente se puede preparar preferentemente por reacción de una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo en una relación en masa en el intervalo de 200:1 a 28:1, más preferentemente en el intervalo de 50:1 a 28:1.

En este documento, el fenol preferentemente es hidroxibenceno no sustituido o una mezcla de hidroxibenceno no sustituido con uno o más fenoles distintos.

20 Todas las características de la resina de la presente invención caracterizadas anteriormente en este documento o posteriormente en este documento como preferidas son preferidas también en el uso de la presente invención.

25 En los usos de la presente invención, el material en forma de partículas (denominado también sustrato) puede ser de origen natural o sintético. Típicamente, un material en forma de partículas es un material refractario. Más específicamente, el material en forma de partículas se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en arena de silicio natural, arena de óxido de aluminio fundida, arena de andalucita, arena de bauxita fundida, arena de chamota, arena de cromita, arena de corindón, arena de mullita, arena de olivina, arena de zirconio, arena de mullita y zirconio, arena de cuarzo y feldespato y arena de rutilo, así como materiales en forma de partículas cerámicos sintéticos, esferas huecas, especialmente esferas vítreas y cualquier otro material en forma de partículas conocido por el experto; y mezclas de los mismos.

35 El experto es consciente de que el tipo preferido de material en forma de partículas depende del uso pretendido del material en forma de partículas y seleccionará el material en forma de partículas adecuado de acuerdo con el uso pretendido.

Cuando se usa arena de fundición como el material en forma de partículas, puede emplearse arena de fundición nueva o recuperada.

40 Más específicamente, de acuerdo con la presente invención, la resina definida anteriormente puede usarse como un revestimiento y/o aglutinante para un material en forma de partículas.

- en un proceso para la producción de partículas revestidas con resina, preferentemente partículas revestidas con resina curable por calor;
- 45 - en el proceso de moldeo en cáscara para la producción de moldes en cáscara y núcleos en cáscara;
- en un proceso de fabricación de agentes de sostén para su uso en el proceso de fracturación hidráulica,
- 50 - en un proceso de fabricación de una rueda abrasiva, de amolado, de lija o de corte unida mediante resina.

55 Sorprendentemente, se ha encontrado que el uso de la resina de la invención definida anteriormente como un revestimiento y/o aglutinante para el material en forma de partículas da como resultado un nivel de resistencia mejorado de los artículos moldeados fabricados a partir de la misma. Esto significa que puede usarse una cantidad más pequeña de resina con la misma resistencia, lo que a su vez reduce los costes de producción.

60 Con respecto al uso de la resina definida anteriormente como un revestimiento y/o aglutinante para un material en forma de partículas en el proceso de moldeo en cáscara para la producción de moldes en cáscara y núcleos en cáscara, se ha encontrado sorprendentemente que este uso da como resultado una resistencia al choque térmico mejorada, es decir, una tendencia disminuida del molde a agrietarse durante el proceso de colada. Además, se ha encontrado que el acabado superficial puede mejorarse y que los defectos de colada relacionados con el gas pueden minimizarse, por lo que puede usarse una menor cantidad de resina mientras que se mantiene el mismo nivel de resistencia que el obtenido cuando se usa una resina novolak de fenol/formaldehído convencional como el revestimiento o aglutinante del mismo material en forma de partículas. Adicionalmente, se observó una reducción en la formación de humo durante la fabricación del núcleo y el molde, que ayudará a mejorar las condiciones de trabajo.

- Otro uso como el de la resina de la invención definida anteriormente como un revestimiento y/o aglutinante para un material en forma de partículas se refiere a un proceso de fabricación de agentes de sostén para su uso en el proceso de fracturación hidráulica. Los agentes de sostén (denominados también sostenedores) cada vez son más importantes en el tratamiento de las formaciones subterráneas. Los agentes de sostén se usan en la industria de extracción de petróleo y gas para mantener abiertas las fracturas de formación creadas mediante la fracturación hidráulica. La fracturación hidráulica es un proceso que da como resultado la creación de fracturas en rocas. La fracturación se realiza a partir de un pozo perforado en formaciones rocosas de depósito para aumentar la tasa y finalmente la recuperación de petróleo y gas natural. Las fracturas hidráulicas pueden ser naturales o creadas por el hombre, y se extienden mediante una presión de fluido interna que abre la fractura y provoca que se extienda a través de la roca. Las fracturas hidráulicas naturales incluyen rocas volcánicas, filones y fracturación mediante hielo cuando hay heladas. Las fracturas accionadas mediante fluido creadas por el hombre se forman en profundidad en un pozo y se extienden hacia las formaciones diana. La anchura de la fractura típicamente se mantiene después de la inyección introduciendo un agente de sostén en el fluido inyectado.
- El agente de sostén es un material en forma de partículas, tal como granos de arena, cerámicos u otros materiales en forma de partículas, que evita que las fracturas se cierren cuando se detiene la inyección. Se conocen en la técnica agentes de sostén que tienen un revestimiento de una resina, tal como una resina fenólica. Uno de los principales usos de tal agente de sostén revestido con resina curable es minimizar o evitar que el agente de sostén fluya de vuelta desde una fractura durante la limpieza o producción en los pozos de petróleo y gas. En la fracturación hidráulica, las partículas de agente de sostén revestidas se usan para mantener la fractura en una condición apropiada. El revestimiento con resina sirve para mejorar la estabilidad de los agentes de sostén a mayores tensiones de cierre.
- En el proceso de moldeo en cáscara para la producción de moldes en cáscara y núcleos en cáscara, así como en un proceso para fabricar agentes de sostén para su uso en el proceso de fracturación hidráulica, la formación de un enlace estable entre el sustrato (material en forma de partículas) y la resina da como resultado una alta resistencia del sustrato curado que es muy importante. Este objetivo se consigue usando la resina de la invención definida anteriormente como un revestimiento y/o aglutinante en el proceso de moldeo en cáscara para la producción de moldes en cáscara y núcleos en cáscara, así como en un proceso para fabricar agentes de sostén.
- Otro uso como el de la resina de la invención definida anteriormente como un revestimiento y/o aglutinante para un material en forma de partículas se refiere a un proceso de fabricación de una rueda abrasiva, de amolado, de lija o de corte unida mediante resina. En la fabricación de ruedas de amolado unidas mediante resina, una cantidad medida de un grano abrasivo se mezcla con una composición aglutinante basada en resina fenólica en polvo, después la mezcla resultante se presiona para formar una forma de rueda y la resina se cura. Las ruedas de amolado unidas mediante resina que se someten a las operaciones de amolado más difíciles incluyen ruedas, tales como ruedas de corte, ruedas de lijado de tochos y ruedas de lija usadas respectivamente para cortar acero, preparar tochos de acero para laminados y similares para operaciones de lijado en una fundición.
- La resina definida anteriormente se usa preferentemente en combinación con un agente de reticulación y/o un precursor de libera un agente de reticulación cuando se calienta. En este documento "en combinación con" significa preferentemente que el agente de reticulación y la resina están presentes en una mezcla. Para las preparaciones de resina preferidas de la invención véase más adelante. Preferentemente, el agente de reticulación (denominado comúnmente también agente de curado) es un aldehído, preferentemente formaldehído y/o un metilol fenol (resol). Los resoles para reticular las resinas definidas anteriormente pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto fenólico con un compuesto de formaldehído en una relación molar de 1:1 a 1:3 en condiciones de reacción alcalinas. El compuesto fenólico preferentemente es un hidroxibenceno o un hidroxibenceno sustituido con alquilo o arilo o mezclas de los mismos, el formaldehído puede proporcionarse preferentemente como una solución de formaldehído o paraformaldehído sólido, y el catalizador alcalino preferentemente es amoniaco o un óxido o hidróxido de un metal del grupo IA o IIA de la tabla periódica de los elementos. La temperatura de reacción normalmente está entre 60 y 100 °C y el tiempo de reacción depende de la temperatura y típicamente está entre 30 minutos y 12 horas. Dependiendo del contenido de agua deseado y las materias primas usadas, una etapa de deshidratación puede seguir a la reacción de condensación.
- Cuando se aplica un precursor que libera un agente de reticulación (denominado comúnmente agente de curado) cuando se calienta, es preferible que tal precursor sea un componente dador de metileno que genera formaldehído cuando se calienta. Los componentes dadores de metileno preferidos son hexametilentetramina (HEXA) o hexametoximetilmelamina (HMMM).
- Las novolak de fenol/formaldehído pueden obtenerse mediante una reacción catalizada (polimerización por condensación, denominada también policondensación) de uno o más fenoles con formaldehído en una relación molar de fenol a formaldehído mayor de 1, en la que el catalizador se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en ácidos y sales de metal divalente. En las novolak de fenol/formaldehído, las unidades fenólicas están unidas principalmente mediante puentes de metileno. El catalizador ácido se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido oxálico, ácido sulfámico y ácido paratoluenosulfónico. La sal de metal divalente preferentemente se selecciona entre el grupo que consiste en sales de Zn, Mg, Cd, Pb, Cu,

Co y Ni. Se prefieren los acetatos de estos metales y el más preferido es acetato de cinc.

En la preparación de novolak de fenol/formaldehído, por razones de seguridad, la práctica común es precargar un fenol y el catalizador. A esta premezcla se le añade lentamente el formaldehído a una temperatura de reacción de aproximadamente 100 °C, seguido de un periodo de post-reacción para disminuir el nivel de formaldehído libre hasta que está por debajo del 1%. La etapa de reacción puede ir seguida de una etapa de neutralización. Para retirar el agua y los fenoles no reaccionados se realiza una etapa de destilación. El producto final es un polímero que es sólido a temperatura ambiente y que tiene un punto de fusión entre 50 y 110 °C. Las novolak de fenol/formaldehído son estables durante el almacenamiento y pueden curarse por adición de un agente de reticulación.

Si se usa la resina de la presente invención definida anteriormente en combinación con (preferentemente: mezclada con) un agente de reticulación y/o un precursor que libera un agente de reticulación cuando se calienta, la reticulación (denominada también comúnmente curado) de la resina se inicia mediante el calor, en particular cuando la resina se usa como un aglutinante y/o revestimiento para un material en forma de partículas.

De acuerdo con un aspecto relacionado de la invención se proporciona un material en forma de partículas revestidas con resina o una mezcla de material en forma de partículas con una resina, comprendiendo el material en forma de partículas o mezcla (o consiste en) partículas inorgánicas revestidas con o mezcladas con, respectivamente, una resina de acuerdo con la presente invención como se ha definido anteriormente. Para los usos preferidos del material en forma de partículas revestidas con resina de la invención véase más adelante. La resina se usa preferentemente en combinación con aditivos, por ejemplo agentes de reticulación. De esta manera, la resina se emplea típicamente en forma de una preparación de resina. Para las preparaciones de resina preferidas véase más adelante.

Las partículas inorgánicas pueden ser de origen natural o sintético. Típicamente las partículas inorgánicas son partículas de un material en forma de partículas que es un material refractario. Más específicamente, el material en forma de partículas se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en arena de sílice natural, arena de óxido de aluminio fundido, arena de andalucita, arena de bauxita fundida, arena de chamota, arena de cromita, arena de corindón, arena de mullita, arena de olivina, arena de zirconio, arena de zirconio y mullita, arena de cuarzo-feldespato y arena de rutilo, así como materiales en forma de partículas cerámicos sintéticos, esferas huecas, especialmente esferas huecas vítreas y cualquier otro material en forma de partículas conocido por el experto en la materia; y mezclas de los mismos. El experto es consciente de que el tipo preferido del material en forma de partículas inorgánico depende del uso pretendido del material en forma de partículas, y seleccionará el material en forma de partículas inorgánico adecuado de acuerdo con el uso pretendido.

Cuando se usa arena de fundición como el material en forma de partículas inorgánico, puede emplearse arena de fundición ya sea nueva o recuperada.

Más específicamente, un material en forma de partículas revestidas con resina de la presente invención o una mezcla de material en forma de partículas con una resina de la presente invención preferentemente comprende partículas revestidas con resina curable por calor. Estas partículas pueden usarse, por ejemplo, en el proceso de moldeo en cáscara para la producción de moldes en cáscara y núcleos en cáscara, en un proceso de fabricación de agentes de sostén para su uso en el proceso de fracturación hidráulica; en un proceso de fabricación de una rueda abrasiva, de amolado, de lija o de corte unida mediante resina.

En un material en forma de partículas revestidas con resina de la presente invención, o una mezcla de material revestido con resina de la presente invención, la cantidad de dicha resina preferentemente está en el intervalo del 1 al 5 % en peso, preferentemente del 1 al 3 % en peso, basado en el peso total del material en forma de partículas revestidas con resina. Como se ha mencionado anteriormente, se encontró que el uso de la resina de la invención definida anteriormente como un revestimiento y/o aglutinante para el material en forma de partículas da como resultado un nivel de resistencia mejorada de los artículos moldeados preparados a partir del mismo. Esto significa que puede usarse una cantidad de resina más pequeña con la misma resistencia, lo que a su vez reduce los costes de producción.

Preferentemente, en el material en forma de partículas revestidas con resina o en la mezcla de material en forma de partículas de la presente invención, la resina definida anteriormente puede curarse por reticulación o el material en forma de partículas o mezcla es un material en forma de partículas curado o mezcla (es decir, la resina en el material en forma de partículas o mezcla ya está curada, preferentemente por reticulación). Preferentemente, en un material en forma de partículas revestidas con resina de la presente invención, la resina puede curarse por reticulación. Además, preferentemente, en un material en forma de partículas revestidas con resina de la presente invención el revestimiento de resina comprende un agente de reticulación y/o un precursor que libera un agente de reticulación cuando se calienta. El revestimiento de resina en tales casos puede considerarse como o prepararse a partir de una preparación de resina que comprende la resina de la presente invención y ciertos aditivos (en este caso: agente de reticulación o precursor). Para las preparaciones de resina preferidas (adicionalmente) de la invención véase el análisis detallado anterior y a continuación.

El agente de reticulación (denominado también agente de curado) es un aldehído, preferentemente formaldehído y/o un metilol fenol (un resol). Los resoles para reticulación de las resinas definidas anteriormente pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto fenólico con un compuesto de formaldehído en una relación molar 1:1 a 1:3 en condiciones de reacción alcalinas. El compuesto fenólico puede ser hidroxibenceno o un hidroxibenceno sustituido con alquilo o arilo o mezclas de los mismos, el formaldehído puede ser una solución de formaldehído o paraformaldehído sólido y el catalizador alcalino puede ser amoniaco o un óxido o hidróxido de un metal del grupo IA o IIA de la tabla periódica de los elementos. La temperatura de reacción normalmente está en el intervalo de 60 a 100 °C y el tiempo de reacción depende de la temperatura y está entre 30 minutos y 12 horas. Dependiendo del contenido de agua deseado y de las materias primas usadas, una etapa de deshidratación puede seguir a la reacción de condensación.

Cuando se aplica un precursor que libera un agente de reticulación (denominado también agente de curado) cuando se calienta, tal precursor preferentemente es un componente dador de metileno que genera formaldehído cuando se calienta. Los componentes dadores de metileno preferidos son hexametilentetramina (HEXA) o hexametoximetilmelamina (HMMM).

Adicionalmente, un material en forma de partículas revestidas con resina o una mezcla de un material en forma de partículas con una resina de la presente invención puede comprender una o más resinas adicionales, por ejemplo, una resina novolak de fenol/formaldehído no modificada, una resina de furano y/o una resina de resol fenólica y/o uno o más aditivos como uno o más acelerantes, por ejemplo, cloruros metálicos o nitratos metálicos y/o uno o más agentes de liberación, por ejemplo estearato de calcio o estearato de cinc y/o ceras naturales o sintéticas, en combinación con la resina de la presente invención. En un material en forma de partículas revestidas con resina o una mezcla de material en forma de partículas con una resina de la presente invención que comprende una o más resinas adicionales, la resina de acuerdo con la invención supone el 50 % en peso o mayor, preferentemente el 80 % o mayor, de la cantidad total de las resinas presentes. Preferentemente, el material en forma de partículas revestidas con resina o mezcla de material en forma de partículas con una resina de la presente invención no comprende ninguna resina adicional que pueda prepararse por reacción de una novolak de fenol-formaldehído con TEOS y, más preferentemente, no comprende ninguna resina adicional que pueda prepararse por reacción de una novolak de fenol-formaldehído con un silano.

Preferentemente, en el material en forma de partículas revestidas con resina o mezcla de material en forma de partículas con una resina de la presente invención el diámetro de partícula promedio de las partículas inorgánicas es > 100 µm, preferentemente > 150 µm, más preferentemente está en el intervalo de 100 µm a 2000 µm, lo más preferentemente en el intervalo de 150 µm a 1000 µm. El experto es consciente de que el diámetro de partícula promedio preferido de las partículas inorgánicas depende del uso pretendido de las partículas y seleccionará el tamaño de partícula adecuado de acuerdo con el uso pretendido. El diámetro de partícula promedio de las partículas inorgánicas se determina de acuerdo con las normas DIN 66165-1 y DIN 66165-2.

La presente invención se refiere también al uso de un material en forma de partículas revestidas con resina de acuerdo con la presente invención (como se ha analizado anteriormente).

- en el proceso de moldeo en cáscara para la producción de moldes en cáscara y núcleos en cáscara;
- como agentes de sostén para su uso en el proceso de fracturación hidráulica;
- en un proceso de fabricación de una rueda abrasiva, de amolado, de lija o de corte unida mediante resina.

Este uso corresponde al uso de las resinas de la presente invención como se ha analizado anteriormente.

La presente invención se refiere también a una preparación de resina que comprende

- una resina de acuerdo con la presente invención (preferentemente con las características indicadas anteriormente como preferidas),

y uno o más de los siguientes constituyentes:

- un agente de reticulación y/o un precursor que libera un agente de reticulación cuando se calienta, en el que el agente de reticulación se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en formaldehído y resoles, y en el que el precursor es preferentemente hexametilentetramina (para detalles respecto a los agentes de reticulación y precursores preferidos adicionales, véase lo anterior y a continuación), y
- una resina adicional (respecto al uso de resinas adicionales, por ejemplo resinas de furano, véase lo anterior y a continuación).

Como se ha analizado anteriormente, la resina de un material en forma de partículas revestidas con resina de la invención o una mezcla de la invención (mezcla de un material en forma de partículas con una resina) se usa

típicamente en combinación con uno o más de los constituyentes adicionales de la preparación de resina de la invención, es decir, la resina se usa típicamente en forma de una preparación de resina de la presente invención.

5 En las preparaciones de resina preferidas de la presente invención, la resina de acuerdo con la invención supone el 30 % en peso o mayor, preferentemente el 80 % en peso o mayor de la cantidad total de resinas usadas.

10 Si en una preparación de resina de la presente invención se usa hexametilentetramina (hexa) como precursor de liberación de un agente de reticulación cuando se calienta, preferentemente está presente en una cantidad en el intervalo del 5,0 al 18,0 % en peso, basado en la cantidad de la resina total usada.

De acuerdo con un aspecto adicional de la invención se proporciona un método de fabricación de una resina de acuerdo con la presente invención como se ha definido anteriormente. El método comprende las siguientes etapas:

- 15
- preparar o proporcionar una novolak de fenol/formaldehído, en la que el fenol de la novolak de fenol/formaldehído es hidroxibenceno sustituido o no sustituido o una mezcla de dos o más de tales fenoles,
  - hacer reaccionar una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo en una relación en masa en el intervalo de 1000:1 a 28 1, preferentemente en el intervalo de 1000:1 a 30:1,
  - 20 - opcionalmente, destilar el producto de la reacción de la novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo para retirar al menos parcialmente el etanol formado durante dicha reacción.

Preferentemente, la novolak de fenol/formaldehído se hace reaccionar con ortosilicato de tetraetilo en presencia de un catalizador, preferentemente en presencia de un catalizador ácido.

25 Preferentemente, la destilación de la reacción de novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo para retirar al menos parcialmente el etanol formado durante la reacción se realiza al vacío.

30 La novolak de fenol/formaldehído proporcionada o preparada con el método de la presente invención definido anteriormente preferentemente tiene una relación molar de fenol a formaldehído en el intervalo de 1:0,5 a 1:0,95, preferentemente en el intervalo de 1:0,55 a 1:0,9, más preferentemente en el intervalo de 1:0,60 a 1:0,85.

35 En los ensayos de aplicación se encontró que una relación molar de formaldehído a fenol entre 0,6 y 0,85 (es decir, una relación molar de fenol a formaldehído en el intervalo de 1:0,6 a 1:0,85) da como resultado los valores de resistencia más altos. Adicionalmente, con una relación molar más pequeña de formaldehído a fenol (parte de formaldehído reducida), el rendimiento de la novolak típicamente es menor, lo que tiene un impacto negativo sobre los costes de producción. Una relación molar más alta de formaldehído a fenol conduce a mayores rendimientos pero también a una novolak con un mayor peso molecular, lo que supone una mayor viscosidad, que hace que el proceso de revestimiento de un sustrato en forma de partículas sea más difícil. Adicionalmente, en algunos casos, la

40 reacción de una novolak que tiene una relación molecular más alta de formaldehído a fenol con TEOS da como resultado gelificación, y da como resultado un producto de resina con un punto de fusión que es demasiado alto para ciertos usos.

45 Si se usa un ácido como un catalizador en el método de la presente invención definido anteriormente, dicho ácido se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido salicílico, ácido sulfámico y ácido paratoluenosulfónico.

50 Preferentemente, hacer reaccionar la novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo se realiza a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C, más preferentemente de 135 a 145 °C.

De acuerdo con un aspecto relacionado de la invención se proporciona un método de fabricación de un material en forma de partículas revestidas con resina que comprende las siguientes etapas:

- 55
- proporcionar una resina de acuerdo con la presente invención como se ha definido anteriormente o fabricar una resina de acuerdo con el método de la presente invención como se ha definido anteriormente,
  - proporcionar partículas inorgánicas,
  - 60 - revestir dichas partículas inorgánicas con dicha resina.

Como se ha descrito anteriormente, en el método de preparación de un material en forma de partículas revestidas con resina de acuerdo con la presente invención, la resina se usa típicamente en combinación con uno o más de los constituyentes adicionales de la preparación de resina de la invención, es decir, la resina proporcionada o fabricada típicamente se usa en forma de una preparación de resina de la presente invención. Las preparaciones de resina

65 preferidas de la presente invención se describen con más detalle anteriormente y a continuación.

Las partículas inorgánicas que se van a revestir con la resina de la presente invención pueden ser de origen natural o sintético. Típicamente, las partículas inorgánicas son partículas de un material en forma de partículas que es un material refractario. Más específicamente, el material en forma de partículas se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en arena de sílice natural, arena de óxido de aluminio fundido, arena de andalucita, arena de bauxita fundida, arena de chamota, arena de cromita, arena de corindón, arena de mullita, arena de olivina, arena de zirconio, arena de zirconio y mullita, arena de cuarzo-feldespato y arena de rutilo, así como materiales en forma de partículas cerámicos sintéticos, esferas huecas, especialmente esferas huecas de vidrio y cualquier otro material en forma de partículas conocido por el experto en la materia; y mezclas de los mismos. El experto es consciente de que el tipo de material en forma de partículas preferido depende del uso pretendido del material en forma de partículas y seleccionará el material en forma de partículas adecuado de acuerdo con el uso pretendido.

Cuando se usa arena de fundición como el material en forma de partículas, puede emplearse arena de fundición nueva o recuperada.

Más específicamente, un material en forma de partículas revestidas con resina de la presente invención o una mezcla de material en forma de partículas con una resina de la presente invención puede comprender partículas revestidas con resina curables por calor. Estas partículas pueden usarse, por ejemplo, en el proceso de moldeo en cáscara para la producción de moldes en cáscara y núcleos en cáscara, en un proceso de fabricación de agentes de sostén para su uso en el proceso de fracturación hidráulica o en un proceso de fabricación de una rueda abrasiva, de amolado, de lija o de corte unida mediante resina.

En el método definido anteriormente de fabricación de un material en forma de partículas revestidas con resina, el revestimiento de las partículas inorgánicas con la resina puede conseguirse mediante el proceso de revestimiento en caliente o el revestimiento a temperatura moderada que son conocidos per sé en la técnica.

La presente invención se refiere también a moldes en cáscara o núcleos en cáscara que pueden prepararse mediante el proceso de moldeo en cáscara usando

- una resina de acuerdo con la presente invención (como se ha analizado anteriormente y a continuación con más detalle)

o

- un material en forma de partículas revestidas con resina o una mezcla de acuerdo con la presente invención (como se ha analiza con más detalle anteriormente y a continuación)

o

- una preparación de resina de acuerdo con la presente invención (como se analiza con más detalle anteriormente y a continuación).

A continuación la invención se explica adicionalmente mediante ejemplos. En los ejemplos, el término "resina" identifica una resina pura sin aditivos o identifica una preparación de resina. En este sentido, una solución de una resina en un disolvente se considera también como una preparación de resina. Por ejemplo, en el proceso de revestimiento a temperatura moderada, típicamente se aplica una preparación de resina en forma de una solución de resina.

## Ejemplos

### I. Preparación de resina

Preparación de una novolak de fenol/formaldehído (producto intermedio de resina 1):

Se fabrica una resina novolak de acuerdo con el siguiente procedimiento: se precargan 519,5 g de hidroxibenceno en un matraz de tres bocas y 2 litros equipado con agitador, embudo de goteo, condensador, termómetro y baño de calentamiento/enfriamiento. Al hidroxibenceno se le añaden 1,85 g de ácido oxálico como catalizador y la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 90 °C. A esta mezcla se le añaden 240 g de solución de formaldehído (49 % en peso de formaldehído) durante 90 minutos a través del embudo de goteo a reflujo. Después de acabar la adición de la solución de formaldehído la mezcla se mantiene durante 2 horas a reflujo. El exceso de agua e hidroxibenceno se retiran por destilación, primero a presión atmosférica y después seguido de destilación al vacío hasta una temperatura de 180 °C y hasta que el contenido de hidroxibenceno libre del producto es del 1 % en peso. Posteriormente, el producto se forma en escamas. El rendimiento del producto es de 500 g. El producto se denomina "Resina 1".

Preparación de una novolak de fenol/formaldehído con una cantidad adicional de ácido salicílico (producto de comparación, resina 1a):

Se calientan 100 g de una novolak fabricada de acuerdo con el Ejemplo 1 (Resina 1) a 140 °C en un matraz de vidrio y se añaden 3 g de ácido salicílico a 140 °C y se agita durante 5 minutos hasta que se disuelve completamente. Posteriormente, la resina se forma en escamas. La resina en escamas se denomina "Resina 1a".

- 5 Preparación de una novolak de fenol/formaldehído modificada con TEOS de acuerdo con la presente invención (resina 1b):

Se calientan 100 g de una novolak fabricada de acuerdo con el Ejemplo 1 (resina 1) a 140 °C en un matraz de vidrio. Se añaden 3 g de ácido salicílico como un catalizador a 140 °C y se agita durante 5 minutos hasta que se disuelve completamente. Posteriormente, 2,5 g de ortosilicato de tetraetilo (2,4 % en peso de TEOS basado en el peso total de novolak, ácido salicílico y TEOS, correspondiente a un 0,71 % en peso de SiO<sub>2</sub> basado en el peso total de la novolak), se añaden a través de un embudo de goteo en aproximadamente 15 minutos y la mezcla se hace reaccionar durante 30 minutos a 140 °C. Se aplica vacío para retirar el etanol que se forma durante la reacción y posteriormente la resina se forma en escamas. La resina en escamas se denomina "Resina 1b".

- 15 Preparación de una novolak de fenol/formaldehído (producto intermedio, resina 2):

Se fabrica una novolak de fenol/formaldehído haciendo reaccionar hidroxibenceno y una solución de formaldehído (formaldehído al 49,5 % en peso) en una relación molar de hidroxibenceno/formaldehído de 1/0,65 usando ácido sulfúrico como catalizador en un matraz de tres bocas y 2 litros equipado con un agitador, embudo de goteo, condensador, termómetro y baño de calentamiento/enfriamiento. Al hidroxibenceno precargado se le añade el catalizador de ácido sulfúrico y la mezcla de reacción se calienta a 90 °C. A esta mezcla se le añaden 240 g de una solución de formaldehído (formaldehído al 49% en peso) durante 90 minutos a través del embudo de goteo a reflujo. Después de acabar la adición de la solución de formaldehído, la mezcla se mantiene durante 2 horas a reflujo y el ácido sulfúrico se neutraliza a un pH de 3,0 a 3,5 con un óxido o hidróxido de un metal del grupo IA o IIA.

El exceso de agua e hidroxibenceno se retiran por destilación, primero a presión atmosférica y después seguido de destilación al vacío, hasta una temperatura de 180 °C y un contenido de hidroxibenceno libre del 1,8 % en peso. Posteriormente, el producto se forma en escamas. El producto en escamas se denomina "Resina 2".

- 30 Preparación de una novolak de fenol/formaldehído modificada con TEOS de acuerdo con la presente invención (resina 2a):

Se cargan 100 g de una novolak fabricada de acuerdo con Ejemplo 2 en un matraz de fondo redondo y se calientan a 140 °C. A esta temperatura, 1,0 g de ortosilicato de tetraetilo (0,99 % en peso de TEOS basado en el peso total de novolak y TEOS, correspondiente a un contenido del 0,29 % en peso de SiO<sub>2</sub> basado en el peso de la novolak) se añaden a través de un embudo de goteo y se hacen reaccionar con la novolak de fenol/formaldehído a 140 °C durante 15 minutos. Al final de la reacción el producto se destila al vacío para retirar el etanol formado durante la reacción y después se forma en escamas. El producto en escamas se denomina "Resina 2a".

- 40 Preparación de una novolak de fenol/formaldehído modificada con TEOS de acuerdo con la presente invención (resina 2b):

Se cargan 100 g de una novolak fabricada de acuerdo con el Ejemplo 2 en un matraz de fondo redondo y se calienta a 140 °C. A esta temperatura, 2,5 g de ortosilicato de tetraetilo (2,4 % en peso de TEOS basado en el peso total de novolak y TEOS correspondiente a un contenido del 0,72 % en peso de SiO<sub>2</sub> basado en el peso de novolak) se añaden a través de un embudo de goteo y se hacen reaccionar con la novolak de fenol/formaldehído a 140 °C durante 15 minutos. Al final de la reacción, el producto se destila al vacío para retirar el etanol formado durante la reacción y después se forma en escamas. El producto en escamas se denomina "Resina 2b".

- 50 Preparación de una resina modificada con TEOS que no está de acuerdo con la presente invención (producto de comparación con un exceso de TEOS añadido, resina 2c):

Se cargan 100 g de una novolak fabricada de acuerdo con el Ejemplo 2 en un matraz de fondo redondo y se calientan a 140 °C. A esta temperatura, 5,0 g de ortosilicato de tetraetilo (4,76 % en peso de TEOS basado en el peso total de novolak y TEOS, correspondiente a un contenido del 1,44 % en peso de SiO<sub>2</sub> basado en el peso de novolak) se añaden a través de un embudo de goteo y se hacen reaccionar con la novolak de fenol/formaldehído a 140 °C durante 15 minutos. Al final de la reacción el producto se destila al vacío para retirar el etanol formado durante la reacción y se forma en escamas. El producto en escamas se denomina "Resina 2c".

- 60 Preparación de una resina modificada con TEOS que no está de acuerdo con la presente invención (producto de comparación con un exceso de TEOS añadido, resina 2d):

Se cargan 100 g de una novolak fabricada de acuerdo con el Ejemplo 2 en un matraz de fondo redondo y se calientan a 140 °C. A esta temperatura, 10,0 g de ortosilicato de tetraetilo (9,09 % en peso de TEOS basado en el peso de novolak y TEOS correspondiente a un contenido del 2,8 % en peso de SiO<sub>2</sub> basado en el peso de novolak)

se añaden a través de un embudo de goteo y se hacen reaccionar con la novolak de fenol/formaldehído a 140 °C durante 15 minutos. El producto gelificó y no pudo formarse en escamas o ensayarse. El producto gelificado se denomina "Resina 2d"

- 5 Preparación de una solución de una novolak de fenol/formaldehído con una cantidad adicional de ácido salicílico (producto de comparación, resina 3a):

Se fabrica una solución de novolak de fenol/formaldehído en metanol para su uso en un proceso de revestimiento a temperatura moderada de acuerdo con el siguiente procedimiento: se precargan 588 g de hidroxibenceno en un matraz de tres bocas y 2 litros equipado con agitador, embudo de goteo, condensador, termómetro y baño de calentamiento/enfriamiento. Al hidroxibenceno se le añaden 0,4 g de ácido oxálico como catalizador y la mezcla de reacción se calienta a 90 °C. A esta mezcla se le añaden 293 g de solución de formaldehído (formaldehído al 50 % en peso) a través de un embudo de goteo a reflujo y durante 90 minutos. Cuando la adición ha terminado, la mezcla se mantiene durante 2 horas a reflujo. El exceso de agua e hidroxibenceno se retiran por destilación, primero a presión atmosférica seguido de una destilación al vacío. La temperatura de destilación final es de 170 °C. El contenido de hidroxibenceno libre de la novolak está por debajo del 2 % en peso. A este producto se le añaden 26,5 g de ácido salicílico, 47 g de agua y 353 g de metanol. El lote se enfría por debajo de 40 °C. El rendimiento del producto es de 485 g. El producto se denomina "Resina 3a".

- 20 Preparación de una solución de una resina de acuerdo con la presente invención (novolak de fenol/formaldehído modificada con TEOS, resina 3b):

Se fabrica una solución de novolak de fenol/formaldehído para el proceso de revestimiento en caliente de acuerdo con el siguiente procedimiento: se precargan 588 g de hidroxibenceno en un matraz de tres bocas y 2 litros equipado con agitador, embudo de goteo, condensador, termómetro y baño de calentamiento/enfriamiento. Al hidroxibenceno se le añaden 0,4 g de ácido oxálico como catalizador y la mezcla de reacción se calienta a 90 °C. A esta mezcla se le añaden 293 g de solución de formaldehído (formaldehído al 50 % en peso) a través de un embudo de goteo a reflujo y durante 90 minutos. Cuando la adición ha terminado, la mezcla se mantiene durante 2 horas a reflujo. El exceso de agua e hidroxibenceno se retiran por destilación, primero a presión atmosférica seguido de una destilación al vacío. La temperatura de destilación final es de 170 °C. El contenido de hidroxibenceno libre de la novolak de fenol/formaldehído está por debajo del 2 % en peso. A este producto se le añaden 26,5 g de ácido salicílico y se mezcla hasta que se disuelve. A este producto se le añaden 14,7 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) en 60 minutos a reflujo. Después de un tiempo de mantenimiento de 60 minutos se añaden 47 g de agua y 353 g de metanol. El lote se enfría por debajo de 40 °C. El rendimiento del producto es 1000 g. El producto se denomina "Resina 3b". El contenido de ortosilicato de tetraetilo basado en la materia sólida (excluyendo agua y metanol) es del 2,45 % en peso, correspondiente a un contenido de SiO<sub>2</sub> del 0,72 % en peso basado en una novolak de fenol/formaldehído sólida.

- 40 Preparación de una novolak de fenol/formaldehído con una cantidad adicional de ácido salicílico (producto de comparación, resina 4a):

Se cargan 100 g de Corrodur 7839, una novolak de fenol/formaldehído catalizada con ácido sulfúrico y plastificada de Huettenes Albertus Chemische Werke GmbH en Alemania en un matraz de fondo redondo y se calientan a 140 °C. A esta temperatura se añaden 3 g de ácido salicílico y se mezclan bien hasta que se disuelve completamente. Posteriormente, el producto se forma en escamas. El producto en escamas se denomina "Resina 4a".

- 50 Preparación de una resina de acuerdo con la presente invención (novolak de fenol/formaldehído modificada con TEOS, resina 4b):

Se calientan 100 g de Corrodur 7839, una novolak de fenol/formaldehído catalizada con ácido sulfúrico y plastificada de Huettenes Albertus Chemische Werke GmbH en Alemania a 140 °C en un matraz de vidrio y se añaden 3 g de ácido salicílico como catalizador. La mezcla se agita durante 5 minutos hasta que el ácido salicílico se disuelve completamente. Después de esto, 3,0 g de ortosilicato de tetraetilo (2,8 % en peso de TEOS basado en el peso total de novolak, ácido salicílico y TEOS), correspondiente a un contenido del 0,80 % en peso de SiO<sub>2</sub> basado en el peso total de novolak, ácido salicílico y TEOS), se añaden a través del embudo de goteo y la mezcla se hace reaccionar durante 30 minutos a 140 °C. Se aplica vacío para retirar el etanol que se forma durante la reacción y posteriormente la resina se forma en escamas. El producto en escamas se denomina "Resina 4b".

- 60 Preparación de resinas de acuerdo con la presente invención (novolak de fenol/formaldehído modificada con TEOS, resinas 5a, 5b, 5c):

Las resinas 5a, 5b y 5c se preparan de una manera análoga a la resina 1 pero con diferentes relaciones molares de hidroxibenceno/formaldehído. La resina 5a tenía una relación molar de 1/0,6, la resina 5b de 1/0,7 y la resina 5c de 1/0,8. Todas las muestras se modifican con un 2,4 % de ortosilicato de tetraetilo de acuerdo con el procedimiento usado en la fabricación de la resina 1b.

**Tabla 1: Características de la resina**

	Hidroxibenceno libre [%]	Contenido de agua [%]	Contenido de sólido [%] 2 g, 3 h, 135 °C	Viscosidad en estado fundido [mPas] a 120 °C	Viscosidad [mPas] a 25 °C	pH (suspensión de resina al 10 % en isopropanol/agua: 75/25)	Pm [g/mol]
Resina 1a	1,0	0	-	8,9	Sólido	3,4	1396
Resina 1b	1,5	0	-	12,8	Sólido	3,4	1538
Resina 2	1,8	0	-	2,2	Sólido	3,3	
Resina 2a	1,3	0	-	2,5	Sólido	3,7	
Resina 2b	1,2	0	-	2,6	Sólido	3,6	
Resina 2c	1,3	0	-	3,3	Sólido	3,6	
Resina 3a	<1,5	4-6	60-65	Líquido	200-400	-	-
Resina 3b	<1,5	4-6	60-65	Líquido	200-400	-	-
Resina 4a	1,0	0,1	> 99	-	sólido	3,0	-
Resina 4b	1,0	0,1	> 99	-	sólido	3,0	-

**II Métodos de revestimiento**

5

Las resinas preparadas como se ha descrito anteriormente se usan para revestir diferentes sustratos (materiales en forma de partículas). El análisis de los sustratos antes del revestimiento da las siguientes características:

**Tabla 2: Análisis del sustrato**

Nº	Nombre del sustrato, Tipo	LOI [%]	Nº AFS	valor de pH	Conductividad [µS]	ADV [método AFS]	Finos [%]
1	H33, nueva arena de cuarzo	0,18	52,5	7,4	12	10,5	0,3
2	Arena de bauxita (bauxita sintética)	0,0	49,9	8,7	-	2,6	0,0
3	Arena de cuarzo recuperada tipo V	0,07	66,5	7,8	65	67	0,2
4	Cerabeads 650 (mullita)	0,04	66,5	7,8	7	152	0,36
5	Nugent 480, arena de cuarzo	0,27	48,6	8,1	-	3,4	-
6	AQ 90-500, arena de cuarzo	0,11	82,6	6,0	-	0,1	-

10

Los procesos de revestimiento de sustrato se realizan de acuerdo con los siguientes métodos:

Método de revestimiento 1a (resinas 1a, 1b y 5a, 5b y 5c; proceso de revestimiento en caliente):

15

Se transfieren 3000 g del sustrato (Nº 1, 3 o 4 de la Tabla 2, precalentado a 150 °C) a una mezcladora que se ha precalentado a 120 °C. Se mezclan 60 g de la resina seleccionada (1a, 1b) y 3000 g de sustrato durante 60 segundos hasta que todas las partículas de resina se han fundido y mezclado uniformemente con el sustrato. Posteriormente, se añaden 18 g de una solución de hexametilentetramina (35 % en peso en agua) y se mezcla durante 60 segundos adicionales. Finalmente, se añaden 6 g de estearato de calcio en polvo y se mezclan durante 15 segundos. Después, el sustrato revestido con resina se descarga sobre una bandeja, se enfría a temperatura ambiente y se tamiza a través de un tamiz para separar los grumos y las partículas más gruesas del sustrato revestido. El sustrato revestido con resina (RCS) se transfiere a recipientes de plástico y se mantiene allí hasta que se usa.

20

25

Se usa el mismo método de revestimiento que con el sustrato 1 (véase la Tabla 2) y cada una de las resinas 5a, 5b, 5c.

Método de revestimiento 1b (resinas 4a, 4b; proceso de revestimiento en caliente):

30

Se transfieren 3000 g del sustrato (Nº 1 de la Tabla 2, precalentado a 150 °C) a una mezcladora que se ha precalentado a 120 °C. Se mezclan 90 g de la resina seleccionada (4a o 4b) y 3000 g de sustrato 1 durante 60 segundos hasta que todas las partículas de resina se han fundido y se mezclan uniformemente con el sustrato. Posteriormente, se añaden 27 g de una solución de hexametilentetramina (35 % en peso en agua) y se mezclan durante 60 segundos más. Finalmente se añaden 6 g de estearato de calcio en polvo y se mezclan durante 15 segundos. Después, el sustrato revestido con resina se descarga sobre una bandeja, se enfría a temperatura ambiente y se tamiza a través de un tamiz para separar los grumos y partículas más gruesas del sustrato revestido. El sustrato revestido con resina (RCS) se transfiere a recipientes de plástico y se mantiene allí hasta que se usa.

35

Método de revestimiento 2 (resinas 2, 2a, 2b, 2c, proceso de revestimiento en caliente):

40

Se transfieren 1000 g de un sustrato (Nº 5 de la Tabla 2, precalentado a 140 °C) a una mezcladora de revestimiento de sustrato y se mezcla mientras se enfría a una temperatura de sustrato inicial de 132 °C. A esta temperatura, se añade la resina seleccionada (2, 2a, 2b, o 2c) en la cantidad dada en la Tabla 3 y se mezcla con el sustrato durante 90 segundos. La solución de hexametilentetramina (hexametilentetramina al 30 % en peso) y agua se añaden en las cantidades dadas en la Tabla 3 y se mezclan durante aproximadamente 60 segundos hasta "rotura". El "punto de rotura" se define como el momento cuando la mezcla cambia de altamente viscosa a fluir libremente. Después de la "rotura" se añaden 0,8 g de estearato de calcio en polvo seguido de un tiempo de mezcla adicional de 60 segundos. El sustrato revestido con resina se descarga después de la mezcladora, se tamiza a través de un tamiz de malla 20 y se enfría antes del ensayo. Las resinas fabricadas de acuerdo con los ejemplos 2, 2a, 2b, 2c se usan para revestir el sustrato Nugent 480 (Nº 5 de la Tabla 2), cada uno con los cuatro contenidos de resina diferentes indicados en la Tabla 3, produciendo de esta manera un total de 16 muestras de sustrato revestido con resina (RCS) diferentes. La resina 2d no pudo ensayarse puesto que "gelifica" durante la producción.

**Tabla 3: Recetas para el método 2 de revestimiento de sustrato**

Contenido de resina del sustrato revestido [%]	Cantidad de sustrato Nugent 480 [g]	Cantidad de resina [g]	Cantidad de solución de hexametilentetramina al 30% en peso [g]	Cantidad de agua [g]	Cantidad de estearato de calcio [g]
1,4	1000	14	7,6	5,0	0,8
1,2	1000	12	6,5	5,8	0,8
1,0	1000	10	5,4	6,5	0,8
0,8	1000	8	4,3	7,3	0,8

Método de revestimiento 3 (soluciones de resina 3a, 3b; proceso de revestimiento a temperatura moderada):

Se transfieren 400 g de sustrato (Nº 6 de la Tabla 2, precalentado a 80 °C) a una mezcladora seguido de 27 g de una solución premezclada que consistía en: 24,1 g de solución de resina (3a o 3b), 2,4 g de hexametilentetramina sólida y 0,5 g de estearato de calcio. La mezcla se realiza al vacío para retirar el metanol y se realiza hasta "rotura". El "punto de rotura" se define como el momento cuando la mezcla cambia de altamente viscosa a fluir libremente. Esto tarda 160 segundos a aproximadamente 70 °C. La mezcla continúa durante 60 segundos adicionales a 70 °C al vacío para retirar el etanol formado durante la reacción. Después se añaden 0,25 g de estearato de calcio y la mezcla continúa durante 60 segundos adicionales. El sustrato revestido con resina se descarga después de la mezcladora sobre una bandeja, se enfría a temperatura ambiente, se tamiza a través de un tamiz de malla 20 y se enfría antes del ensayo.

Método de revestimiento de sustrato 4 (resinas 2, 2b; proceso de revestimiento en caliente):

Se transfieren 3000 g del sustrato (Nº 2 de la Tabla 2 precalentado a 170 °C) a una mezcladora que se precalienta a 100 °C. Se mezclan 60 g de la resina seleccionada (2, 2b) y 3000 g del sustrato 2 durante 90 segundos hasta que todas las partículas de la resina se funden y se mezcla uniformemente con el sustrato 2. Posteriormente, se añaden 25,6 g de una solución de hexametilentetramina (35 % en peso) en agua y se mezclan durante 60 segundos. Finalmente, se añaden 3 g de estearato de calcio en polvo y se mezclan durante 10 segundos. Después, el sustrato revestido con resina se descarga sobre una bandeja, se enfría a temperatura ambiente y se tamiza a través de un tamiz para separar los grumos y partículas más gruesas del sustrato revestido. El sustrato revestido con resina (RCS) se transfiere a recipientes de plástico y se mantiene allí hasta su uso.

### III Métodos de ensayo

Métodos de ensayo 1 y 2: Resistencia transversal en caliente y en frío (sustratos revestidos con cualquiera de las resinas 1a, 1b, 4a, 4b, 5a, 5b, 5c)

Se producen muestras de ensayo usando una sopladora de núcleo ROEPER de 2,5 litros soplando el sustrato revestido con resina en una caja de núcleos de doble cavidad con una presión de soplado de 600 kPa para fabricar dos barras de ensayo de resistencia transversal GF de acuerdo con VDG P-74 (publicado por "Verein deutscher Eisenhüttenleute", 2ª edición, marzo de 1976). Las dos muestras se curan durante 120 segundos a 220 °C. 15 segundos después de terminado el curado la primera muestra se ensaya en caliente en una máquina de ensayo de resistencia transversal (resistencia transversal en caliente). La segunda muestra se enfría a temperatura ambiente y se usa para determinar la resistencia transversal en frío (método 2). Todos los ensayos se realizan por duplicado.

Método de ensayo 3: ensayo de tracción en caliente (sustratos revestidos con cualquiera de las resinas 2, 2a, 2b, 2c, 3a, 3b)

Se producen muestras de ensayo "tipo diábolo" con un espesor de 6,35 mm (0,5 pulgadas) usando una máquina de ensayo de tracción en caliente Dietert 365-A. El sustrato revestido se compacta a mano en la caja de núcleos, se corta y se cura durante 180 segundos a 232 °C. La resistencia a tracción en caliente se determina directamente en la

misma máquina. Todos los ensayos se realizan por triplicado.

Método de ensayo 4: ensayo de resistencia transversal en frío (sustratos revestidos con cualquiera de las resinas 2, 2a, 2b, 2c)

5 Se determinan las resistencias transversales en frío usando una máquina de ensayo de resistencia de torsión de moldeo en cáscara S-30B fabricada por Tosoku Measuring Instruments Co. Se producen dos muestras de ensayo (de 1 cm de espesor por 3 cm de anchura por 8,5 cm de largo) volcando el sustrato revestido en una caja de núcleos calentada a 232 °C y curada durante 180 segundos. Las muestras se enfrían a 20 °C en un enfriador antes de  
10 determinar las resistencias transversales.

Método de ensayo 5: ensayo de tracción en frío (sustratos revestidos con cualquiera de las resinas 3a y 3b)

15 Las muestras de ensayo se producen usando una máquina Dietert 362 para fabricar una muestra de ensayo de 6,35 mm (0,25 pulgadas) de espesor de "tipo diábolo". El sustrato revestido se compacta a mano en la caja de núcleos, se corta, se cura durante 180 segundos a 230 °C y se enfría a temperatura ambiente antes del ensayo. La resistencia se determina usando un equipo de ensayo Dietert 612. Todos los ensayos se realizan por triplicado.

Método de ensayo 6: punto de adherencia [°C] del sustrato revestido

20 El punto de adherencia del sustrato revestido se determina aplicando una perla de sustrato revestida a lo largo de una barra de latón calentada con un gradiente de temperatura de aproximadamente 154 °C en el extremo caliente y 65 °C en el extremo más frío. Después de 60 segundos, el sustrato se sopla usando aire a una presión de 69 kPa y se determina la temperatura en el punto de la barra donde se adhiere el sustrato revestido. Los resultados son el  
25 promedio de tres lecturas individuales.

Método de ensayo 7: "Ensayo de choque térmico"

30 Para comparar la resistencia al "choque térmico" de los núcleos fabricados con sustratos revestidos con resina se puede realizar el siguiente ensayo: En primer lugar, tiene que fabricarse un núcleo redondo (diámetro de aproximadamente 10 cm, espesor de 1 cm) horneando el sustrato revestido con resina en una caja de núcleos precalentada durante 2 minutos a 220 °C. Cuando se enfría a temperatura ambiente, este núcleo se pondrá sobre una lámpara de infrarrojos precalentada de Edmund Bühler, Alemania, con una temperatura de 450 °C. Puesto que  
35 el núcleo solo se calienta desde un lado y, debido a la expansión térmica de los granos, el sustrato del núcleo se agrietará después de algún tiempo dependiendo de las propiedades del aglutinante. El tiempo para el agrietamiento se registrará y da una indicación sobre las "propiedades de choque térmico" del sustrato revestido con resina y la tendencia del molde o del núcleo para el agrietamiento (veteado) que cabe esperar.

Método de ensayo 8: "Ensayo de Buderus"

40 Se gotean 500 g de sustrato revestido con resina a través de un embudo sobre una placa caliente precalentada con una temperatura de 220 °C. Después de un tiempo de horneado de 3 minutos, la placa se girará 180° y se mantiene en esta posición durante 7 minutos. Algunas partículas de sustrato sueltas caerán inmediatamente y se determina el peso ("sustrato suelto"), algunas partículas de sustrato con el revestimiento parcialmente curado caerán con un  
45 retraso ("desprendimiento"), y algunas partículas de sustrato con el revestimiento curado se adherirán a la placa caliente ("sustrato curado"). La relación de sustrato curado/sustrato suelto es una medida de la reactividad del sustrato revestido con resina. El desprendimiento del sustrato debería ser tan bajo como fuera posible, puesto que un desprendimiento elevado conducirá a problemas técnicos cuando se usa en fundiciones pero también a una capacidad de reciclado reducida del sustrato suelto. Los resultados se expresan como % de la cantidad total del  
50 sustrato ensayado.

Método de ensayo 9: Pérdida durante la ignición (LOI)

55 Para determinar la pérdida durante la ignición (LOI) se pesa una muestra (W1) de un sustrato revestido en un crisol parado previamente (Wc) y se calienta a 900 °C durante 3 horas. Después de enfriarlo a temperatura ambiente en un desecador el crisol se pesa de nuevo (W2) y el peso de los restos (W3) se calcula restando el peso del crisol de acuerdo con la siguiente fórmula:  $W3 = W2 - Wc$ . La LOI en [% e peso] se calcula mediante la siguiente fórmula:  
 $LOI = ((W1-W3) / W1) \times 100$

60 IV Aplicación de los resultados de ensayo

**Tabla 4: Resistencia transversal, ensayada en caliente y en frío (diferentes sustratos revestidos con cualquiera de las resinas 1a y 1b por el método de revestimiento 1a)**

Sustrato	Resistencia transversal en caliente [N/cm <sup>2</sup> ] (método de ensayo 1)		Resistencia transversal en frío [N/cm <sup>2</sup> ] (método de ensayo 2)	
	Resina 1a (0 % en peso TEOS)	Resina 1b (2,4 % en peso TEOS)	Resina 1a (0 % en peso TEOS)	Resina 1b (2,4 % en peso TEOS)
H33 (Tabla 2, N <sup>o</sup> 1)	250	265	600	740
Recuperado V (Tabla 2, N <sup>o</sup> 3)	300	330	790	885
Cerabeads (Tabla 2, N <sup>o</sup> 4)	235	310	700	815

5 **Tabla 5: Ensayo de choque térmico (diferentes sustratos revestidos con cualquiera de las resinas 1a y 1b por el método de revestimiento 1a)**

Sustrato	"Ensayo de choque térmico" (Tiempo hasta agrietamiento), [s] (método de ensayo 7)	
	Resina 1a (0 % en peso TEOS)	Resina 1b (2,4 % en peso TEOS)
H33 (Tabla 2, N <sup>o</sup> 1)	122	152
Recuperado V (Tabla 2, N <sup>o</sup> 3)	143	147
Cerabeads (Tabla 2, N <sup>o</sup> 4)	300	300

10 **Tabla 6: Ensayo de Buderus (diferentes sustratos revestidos con cualquiera de las resinas 1a y 1b por el método de revestimiento 1a)**

Sustrato	Curado sustrato [g] (método de ensayo 8)		Desprendimiento [g] (método de ensayo 8)		Sustrato suelto [g] (método de ensayo 8)	
	Resina 1a (0 % en peso TEOS)	Resina 1b (2,4 % en peso TEOS)	Resina 1a (0 % en peso TEOS)	Resina 1b (2,4 % en peso TEOS)	Resina 1a (0 % en peso TEOS)	Resina 1b (2,4 % en peso TEOS)
H33 (Tabla 2, N <sup>o</sup> 1)	345	318	3	5	152	177
Recuperado V (Tabla 2, N <sup>o</sup> 3)	323	306	0	1	177	193
Cerabeads (Tabla 2, N <sup>o</sup> 4)	303	294	2	3	195	203

15 **Tabla 7: Ensayo del punto de adherencia (diferentes sustratos revestidos con cualquiera de las resinas 1a y 1b por el método de revestimiento 1a)**

Sustrato	Punto de adherencia del sustrato revestido [°C] (método de ensayo 6)	
	Resina 1a (0 % en peso TEOS)	Resina 1b (2,4 % en peso TEOS)
H33 (Tabla 2, N <sup>o</sup> 1)	85	87
Recuperado V (Tabla 2, N <sup>o</sup> 3)	86	87
Cerabeads (Tabla 2, N <sup>o</sup> 4)	87	89

**Tabla 8: Resistencia a tracción en caliente (sustrato 5 de la Tabla 2 revestido con diferentes cantidades de cualquiera de las resinas 2, 2a, 2b, 2c\* por el método de revestimiento 2)**

Cantidad de resina [g] en 100 g de arena (Nugent 480)	Resistencia a tracción en caliente [N/cm <sup>2</sup> ] (método de ensayo 3)			
	Resina 2 (0 % en peso TEOS)	Resina 2a (0,99 % en peso TEOS)	Resina 2b (2,44 % en peso TEOS)	Resina 2c (4,76 % en peso TEOS)
1,4	164	192	217	200
1,2	162	182	197	179
1,0	127	142	152	149
0,8	103	109	123	109

20 \* La resina 2d no puede ensayarse puesto que gelificó durante la producción.

**Tabla 9: Resistencia transversal en frío (sustrato 5 de la Tabla 2 revestido con diferentes cantidades de cualquiera de las resinas 2, 2a, 2b, 2c\* por el método de revestimiento 2)**

Cantidad de resina [g] en 100 g de arena (Nugent 480)	Resistencia transversal en frío [N/cm <sup>2</sup> ], (método de ensayo 4)			
	Resina 2 (0 % en peso TEOS)	Resina 2a (0,99 % en peso TEOS)	Resina 2b (2,44 % en peso TEOS)	Resina 2c (4,76 % en peso TEOS)
1,4	17,3	21,6	22,5	20,2
1,2	14,4	18,0	18,8	18,4
1,0	11,1	12,3	16,2	14,8
0,8	8,0	10,9	12,0	11,6

\* La resina 2d no pudo ensayarse puesto que gelificó durante la producción.

5

**Tabla 10: Punto de adherencia (sustrato 5 de la Tabla 2 revestido con diferentes cantidades de cualquiera de las resinas 2, 2a, 2b, 2c\* por el método de revestimiento 2)**

Cantidad de resina [g] en 100 g de arena (Nugent 480)	Punto de adherencia del sustrato revestido [°C] (método de ensayo 6)			
	Resina 2 (0 % en peso TEOS)	Resina 2a (0,99 % en peso TEOS)	Resina 2b (2,44 % en peso TEOS)	Resina 2c (4,76 % en peso TEOS)
1,4	93	93	92	91
1,2	93	95	92	92
1,0	94	95	93	95
0,8	96	96	95	95

\* La resina 2d no pudo ensayarse puesto que gelificó durante la producción.

10

**Tabla 11: Comparación de diferentes parámetros de arena revestida en caliente (sustrato 2 de la Tabla 2 revestido con cualquiera de las resinas 2, 2b por el método de revestimiento 4)**

Ensayo	Método de ensayo	Resina 2 (0 % en peso TEOS)	Resina 2b (2,44 % en peso TEOS)
Resistencia a tracción en caliente [N/cm <sup>2</sup> ]	3	220	231
Resistencia transversal en frío [N/cm <sup>2</sup> ]	2	885	1545
Punto de adherencia de la arena [°C]	6	94	95
Arena suelta [%]	8	37,24	39,48
Desprendimiento [%]	8	3,44	5,58
Arena curada [%]	8	59,32	54,94

15

**Tabla 12: Comparación de diferentes parámetros de arena revestida en caliente (sustrato 1 de la Tabla 2 revestido con cualquiera de las resinas 4a, 4b por el método de revestimiento 1 b)**

Ensayo	Método	Resina 4a (0 % en peso TEOS)	Resina 4b (2,8 % en peso TEOS)
Resistencia a tracción en caliente [N/cm <sup>2</sup> ]	1	285	355
Resistencia transversal en frío [N/cm <sup>2</sup> ]	2	850	975
Desprendimiento [%] de arena total	8	12	4
Punto de adherencia de la arena (°C)	6	89	88

20

**Tabla 13: Comparación de los diferentes parámetros de arena revestida templada (sustrato 6 de la Tabla 2 revestido con cualquiera de las soluciones de resina 3a, 3b por el método de revestimiento 3)**

Ensayo	Método	Resina 3a (0 % en peso TEOS)	Resina 3b (2,4 % en peso TEOS b.e.r.s.)*
Resistencia a tracción en caliente a 230 °C [N/cm <sup>2</sup> ]	3	324	386
Resistencia a tracción en frío [N/cm <sup>2</sup> ]	5	510	620
Desprendimiento [%] de arena total	8	14,5	14,5
Punto de adherencia de la arena [°C]	6	99	101

Ensayo	Método	Resina 3a (0 % en peso TEOS)	Resina 3b (2,4 % en peso TEOs b.e.r.s.)*
LOI a 900 °C, 3 h [%]	9	4,2	4,2
Ensayos en fundición con hierro nodular; temperatura de colada: 1380 °C			Menos adherente, menos formación de veta, superficie de colada mejorada

\* b.e.r.s. = basado en resina sólida incluyendo ácido salicílico y TEOs

**Tabla 14: Efecto de la relación molar (RM) de hidroxibenceno/formaldehído sobre diversos parámetros de arenas revestidas con resina (sustrato 1 de la Tabla 2, método de revestimiento 1a) revestidas con cualquiera de las novolak de fenol/formaldehído 5a, 5b, 5c modificadas (2,4% en peso de TEOs)**

Ensayo	Método de ensayo	Resina 5a (RM = 1/0,6)	Resina 5b (RM = 1/0,7)	Resina 5c (RM = 1/0,8)
Resistencia transversal en caliente [N/cm <sup>2</sup> ]	1	245	275	250
Resistencia transversal en frío [N/cm <sup>2</sup> ]	2	845	810	630
Punto de adherencia de la arena [°C]	6	80	86	92
Arena suelta [%]	8	41,4	42,2	48,8
Desprendimiento [%]	8	11,4	3,4	6,2
Arena curada [%]	8	47,2	54,4	45,0

#### V Conclusiones a partir de los resultados de ensayo:

- 10 Efecto de la modificación con ortosilicato de tetraetilo sobre el rendimiento de una novolak de fenol/formaldehído catalizada con ácido oxálico sobre diferentes sustratos (Tablas 4-7):

Una novolak de fenol/formaldehído catalizada con ácido oxálico (resina 1) se modifica incluyendo un 2,4 % en peso de TEOs (resina 1b). Tres sustratos diferentes (sustratos N° 1, 3 y 4 de la Tabla 2) se revisten en caliente con cualquiera de la resina 1a no modificada o la resina 1b modificada, respectivamente. La modificación de la resina por adición de TEOs da como resultado un aumento de la resistencia transversal en caliente (Tabla 4) de las muestras de ensayo en el intervalo del 6 al 32 % (dependiendo del sustrato) y de la resistencia trasversal en frío (Tabla 4) de las muestras de ensayo en el intervalo del 12 al 23 % (dependiendo del sustrato).

- 20 El mayor aumento de la resistencia a tracción en caliente se obtiene con las muestras de ensayo fabricadas a partir de un sustrato artificial (Cerabeads 650 de Itochu, Japón, sustrato N° 4 de la Tabla 2) revestido con la resina 1b. El mayor aumento de la resistencia transversal en frío se obtiene con las muestras de ensayo fabricadas a partir de la nueva arena de cuarzo (H33 de Quarzwerke Haltern, sustrato N° 1 de la Tabla 2) revestida con la resina 1b.

- 25 Se encuentra una fuerte mejora en el tiempo hasta agrietamiento (+ 24 %), medida por el ensayo de choque térmico (método 7, Tabla 5) para las muestras de ensayo fabricadas a partir de la nueva arena de sílice tipo H33 revestida con la resina 1b.

- 30 El "ensayo de Buderus" (método 8, Tabla 6) muestra una ligera reducción (del 3 al 8 %) en la velocidad de curado de sustancias revestidas con la resina 1b, en comparación con los sustratos revestidos con la resina 1a.

Los sustratos revestidos con la resina 1b muestran un aumento en la temperatura del punto de adherencia de 1 a 2 K, en comparación con los sustratos revestidos con la resina 1a no modificada (Tabla 7).

- 35 Efecto de la cantidad de modificación con ortosilicato de tetraetilo sobre una novolak de fenol/formaldehído catalizada con ácido sulfúrico (Tablas 8-12):

Una novolak de fenol/formaldehído catalizada con ácido sulfúrico (resina 2) se modifica con un 0,99 % en peso (Resina 2a), un 2,44 % en peso (Resina 2b) y un 4,76 % en peso (resina 2c, que no está de acuerdo con la invención) de ortosilicato de tetraetilo, respectivamente. La modificación por adición del 9,09 % en peso de ortosilicato de tetraetilo (resina 2d, que no está de acuerdo con la invención) se ha ensayado pero falló puesto que este producto había gelificado. Una nueva arena de sílice Nugent 480 (sustrato N° 5 de la Tabla 2) se reviste en caliente con diferentes cantidades de resina (1,4 g, 1,2 g, 1,0 g y 0,8 g de resina/100 g de arena) de cualquiera de la resina no modificada 2 o una de las tres resinas modificadas 2a, 2b, 2c descritas anteriormente.

- 45 Las muestras de ensayo obtenidas a partir de la arena revestida con una resina que tenía un 2,44 % en peso de ortosilicato de tetraetilo añadido (resina 2b) se comportaron mejor y produjeron los mejores resultados de resistencia a tracción en caliente (Tabla 8) y resistencia transversal en frío (Tabla 9). El aumento de rendimiento en comparación con las muestras de ensayo obtenidas a partir de la arena revestida con la resina no modificada 2 está

en el intervalo del 19 al 32 % en la resistencia a tracción en caliente y del 28 al 44 % en la resistencia transversal en frío (dependiendo, en cada caso, de las cantidades de resina por 100 g de arena). Un aumento adicional en la adición de TEOS realmente redujo los resultados de resistencia de las muestras de ensayo y, por lo tanto, no es deseable.

5 Cuando la resina 2 se reemplaza por la resina modificada 2b, la cantidad de resina por 100 g de arena puede reducirse del 1,4 % en peso (resina 2) a una cantidad extrapolada del 1,12 % en peso de resina (equivalente a una reducción de la cantidad de resina de aproximadamente el 20 %) al mismo nivel de resistencia a tracción en caliente, y a una cantidad extrapolada del 1,09 % en peso de la resina (equivalente a una reducción de la cantidad de resina de aproximadamente el 22 % en peso) al mismo nivel de resistencia a tracción en frío.

15 El análisis y extrapolación adicionales de los datos sugiere que la modificación de una novolak de fenol/formaldehído catalizada con ácido sulfúrico con un 2,44 % en peso en ortosilicato de tetraetilo permite una reducción de la cantidad de resina por 100 g de arena de aproximadamente un 20 % mientras se mantiene en el mismo nivel de resistencia de las muestras de ensayo.

El punto de fusión (Tabla 10) de la resina analizada revestida con arena (2b frente a 2) se reduce en 1 °C, lo que no es significativo.

20 Cuando se reviste una arena de bauxita (sustrato N° 2 de la Tabla 2) con una resina modificada 2b se observa un aumento de la resistencia transversal en frío del 74 % (Tabla 11).

25 En otro experimento (Tabla 12) una novolak de fenol/formaldehído catalizada con ácido sulfúrico y plastificada (resina 4a), que está disponible en el mercado en Huettenes-Albertus Chemische Werke GmbH, se modifica por reacción con ortosilicato de tetraetilo (resina 4b).

30 Las muestras de ensayo obtenidas a partir de arena (sustrato N° 1 de la Tabla 2) revestida con la resina modificada 4b muestran una resistencia transversal en caliente que aumenta en un 24 % y una resistencia transversal en frío que aumenta en un 15 %, cada una comparada con las muestras de ensayo obtenidas a partir de la arena revestida con la resina no modificada 4a. El desprendimiento observado de la arena revestida (método de ensayo 8) se reduce en un 75 %.

35 Efecto de la modificación con ortosilicato de tetraetilo sobre el rendimiento de una solución de resina usada en el proceso de revestimiento a temperatura moderada (Tabla 13):

40 Una solución de novolak catalizada con ácido oxálico (solución de resina 3a) para el proceso de revestimiento a temperatura moderada se modifica (solución de resina 3b) por adición de un 2,4 % en peso de ortosilicato de tetraetilo (calculado en base a resina seca, ácido salicílico y TEOS y excluyendo los disolventes metanol y agua) y una nueva arena de cuarzo (AQ 90-500 de Sibelco, sustrato N° 6 en la Tabla 2) se reviste con un producto no modificado (solución de resina 3a) así como con el producto modificado (solución de resina 3b) en condiciones de revestimiento a temperatura moderada (método de revestimiento 3).

45 Las muestras de ensayo obtenidas a partir de la arena revestida con la resina modificada 3b muestran una resistencia a tracción en caliente que aumenta en un 19 % y una resistencia a tracción en frío que aumenta en un 21 %, cada una comparada con las muestras de ensayo obtenidas a partir de la arena revestida con la resina no modificada 3a. El valor de desprendimiento no se ve afectado. El punto de adherencia de la arena aumenta en 2 °C (no significativo).

50 Efecto de la relación molar de hidroxibenceno/formaldehído sobre la resistencia transversal y el ensayo de Buderus, Tabla 14):

55 Para una novolak de fenol/formaldehído catalizada con ácido oxálico, a una relación molar en el intervalo de 1/0,6 (resina 5a) a 1/0,8 (resina 5c), más específicamente a una relación de 1/0,7 (resina 5b), la mayor resistencia transversal en caliente de las muestras de ensayo se obtuvo a partir del sustrato 1 revestido por el método de revestimiento 1a, obteniéndose también el mayor peso de arena curada y el menor el valor de desprendimiento.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Uso de una resina que puede prepararse por reacción de una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo en una relación en masa en el intervalo de 1000:1 a 28:1 como un revestimiento y/o aglutinante para un material en forma de partículas, en el que el fenol de la novolak de fenol/formaldehído es hidroxibenceno sustituido o no sustituido o una mezcla de dos o más de tales fenoles.
- 10 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el fenol es hidroxibenceno no sustituido o una mezcla de hidroxibenceno no sustituido con uno o más fenoles distintos.
- 15 3. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina se usa como un revestimiento y/o aglutinante para un material en forma de partículas
- en un proceso para la producción de partículas revestidas con resina, preferentemente partículas revestidas con resina curables por calor;
  - en el proceso de moldeo en cáscara para la producción de moldes en cáscara y núcleos en cáscara;
  - en un proceso de fabricación de agentes de sostén para su uso en el proceso de fracturación hidráulica;
  - en un proceso de fabricación de una rueda abrasiva, de amolado, de lija o de corte unida mediante resina.
- 20 4. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina puede prepararse por la reacción catalizada de una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo en una relación en masa en el intervalo de 200:1 a 28:1, más preferentemente en el intervalo de 50:1 a 28:1.
- 25 5. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina se usa en combinación con un agente de reticulación y/o un precursor que libera un agente de reticulación cuando se calienta.
- 30 6. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el agente de reticulación es
- un aldehído, preferentemente formaldehído,
- 35 y/o
- un resol,
- 40 y/o en el que
- el precursor que libera un agente de reticulación cuando se calienta es
- un componente dador de metileno que genera formaldehído cuando se calienta, preferentemente hexametilentetramina (HEXA) o hexametoximetilmelamina (HMMM).
- 45 7. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la novolak de fenol/formaldehído tiene una relación molar de fenol a formaldehído en el intervalo de 1:0,5 a 1:0,95, preferentemente en el intervalo de 1:0,55 a 1:0,9, más preferentemente en el intervalo de 1:0,6 a 1:0,85.
- 50 8. Resina que puede prepararse por reacción de una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo en una relación de masa en el intervalo de 1000:1 a 28:1, preferentemente mediante una reacción catalizada de una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo en una relación de masa en el intervalo de 1000:1 a 28:1, más preferible mediante una reacción catalizada por ácido de una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo en una relación en masa en el intervalo de 1000:1 a 28:1, en la que el fenol de la novolak de
- 55 fenol/formaldehído es hidroxibenceno sustituido o no sustituido o una mezcla de dos o más de tales fenoles.
9. Resina de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el fenol es hidroxibenceno no sustituido o una mezcla de hidroxibenceno no sustituido con uno o más fenoles distintos.
- 60 10. Resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, en la que la resina puede prepararse mediante una reacción catalizada de una novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo en una relación en masa en el intervalo de 200:1 a 28:1, más preferentemente en el intervalo de 50:1 a 28:1.
- 65 11. Resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que la novolak de fenol/formaldehído tiene una relación molar de fenol a formaldehído en el intervalo de 1:0,5 a 1:0,95, preferentemente en el intervalo de 1:0,55 a 1:0,9, más preferentemente en el intervalo de 1:0,60 a 1:0,85.

12. Material en forma de partículas revestidas con resina o mezcla de material en forma de partículas con una resina, comprendiendo el material en forma de partículas o mezcla partículas inorgánicas revestidas o mezcladas, respectivamente, con una resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11.

5 13. Material en forma de partículas revestidas con resina o mezcla de acuerdo con la reivindicación 12 en el que

- la resina puede curarse por reticulación y en el que el revestimiento de resina preferentemente comprende un agente de reticulación y/o un precursor que libera un agente de reticulación cuando se calienta,

10 O

- en el que el material en forma de partículas o mezcla es un material en forma de partículas o mezcla curados, respectivamente.

15 14. Material en forma de partículas revestidas con resina o mezcla de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el agente de reticulación es

- un aldehído, preferentemente formaldehído,

20 y/o

- un resol,

y/o en el que

25

el precursor que libera un agente de reticulación cuando se calienta es

- un componente dador de metileno que genera formaldehído cuando se calienta, preferentemente hexametilentetramina (HEXA) o hexametoximetilmelamina (HMMM).

30 15. Material en forma de partículas revestidas con resina o mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que el diámetro de partícula promedio de las partículas inorgánicas es  $> 100 \mu\text{m}$ , preferentemente  $> 150 \mu\text{m}$ , más preferentemente está en el intervalo de  $100 \mu\text{m}$  a  $2000 \mu\text{m}$ , lo más preferentemente en el intervalo de  $150 \mu\text{m}$  a  $1000 \mu\text{m}$ .

35 16. Método de fabricación de una resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende las siguientes etapas:

- preparar o proporcionar una novolak de fenol/formaldehído, en la que el fenol de la novolak de fenol/formaldehído es hidroxibenceno sustituido o no sustituido o una mezcla de dos o más tales fenoles,

40

- hacer reaccionar la novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo en una relación en masa en el intervalo de 1000:1 a 28:1, preferentemente en presencia de un catalizador, más preferentemente en presencia de un catalizador ácido,

- opcionalmente, destilar el producto de la reacción de la novolak de fenol/formaldehído con ortosilicato de tetraetilo para retirar al menos parcialmente el etanol formado durante dicha reacción.

45

17. Uso de un material en forma de partículas revestidas con resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15

50

- en el proceso de moldeo en cáscara para la producción de un molde en cáscara y núcleo en cáscara;

- como agentes de sostén para su uso en el proceso de fracturación hidráulica;

- en un proceso de fabricación de una rueda abrasiva, de amolado, de lija o de corte unida mediante resina.

55

18. Preparación de resina que comprende

- una resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11

60

y uno o más de los siguientes constituyentes:

- un agente de reticulación y/o un precursor que libera un agente de reticulación cuando se calienta, en el que el agente de reticulación preferentemente se selecciona entre el grupo que consiste en formaldehídos y resoles, y en el que el precursor preferentemente es hexametilentetramina, y

65

- una resina adicional.

19. Molde en cáscara o núcleo en cáscara que puede prepararse por el proceso de moldeo en cáscara usando

- 5 - una resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11

o

- 10 - un material en forma de partículas revestidas con resina o una mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15

o

- una preparación de resina de acuerdo con la reivindicación 18.