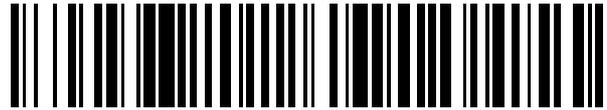


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 501 641**

51 Int. Cl.:

B22C 1/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2010 E 10751991 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.07.2014 EP 2456582**

54 Título: **Procedimiento de obtención de un cuerpo formado a partir de una mezcla granular**

30 Prioridad:

24.07.2009 FR 0955185

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

02.10.2014

73 Titular/es:

**HUTTENES ALBERTUS FRANCE (100.0%)
Zone Industrielle de Brenouille
60870 Brenouille, FR**

72 Inventor/es:

**SARRAZIN, STÉPHANE y
VARGAS, MANUEL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 501 641 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

Procedimiento de obtención de un cuerpo formado a partir de una mezcla granular

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un cuerpo a partir de una mezcla granular, así como el cuerpo obtenido por dicho procedimiento.

5 Los procedimientos de conformado en caliente de sustancias granulares o fibrosas son procedimientos industriales que conducen a la fabricación de cuerpos la mayoría de las veces sólidos. Los procedimientos industriales de tipo "hot box" (o caja caliente) se realizan desde hace mucho tiempo por la utilización de resinas. En general, las resinas se mezclan íntimamente con la o las sustancias que se pretende aglomerar, o se extienden sobre la superficie que se pretende pegar, en asociación con un endurecedor cuya función es hacer que el medio de la reacción sea ácido in situ.

Las sustancias que se pretende formar o aglomerar la mayoría de las veces en forma sólida incluyen la mayoría de las veces al menos una carga granular tal como por ejemplo arenas minerales o sintéticas, microesferas de vidrio, microesferas de cerámica y fibras la mayoría de las veces lignocelulósicas.

15 Después de la incorporación de las resinas y endurecedores, y eventualmente de al menos otro aditivo, la sustancia que se pretende aglomerar es generalmente fluida, la mayoría de las veces viscosa. La sustancia que se pretende aglomerar se pone en contacto con o en un útil de conformado, luego se calienta, siendo el calor generalmente aportado por el calentamiento del útil de conformado (o útil de puesta en forma).

20 El calor provoca el endurecimiento de las resinas por polimerización, luego se retira generalmente el cuerpo sólido así formado del útil de conformado para su utilización posterior. Por "cuerpo", se entiende según la invención un objeto material que ocupa una porción de espacio y que presenta propiedades particulares. El cuerpo según la invención es sólido la mayoría de las veces, es decir, de forma propia y volumen invariable. Un cuerpo fluido es un cuerpo que constituye un medio continuo deformable.

Uno de los procedimientos industriales de tipo "hot box" utiliza resinas policondensadas con formaldehído. Estas resinas termoendurecen en caliente y en medio ácido, por polimerización.

25 En el ámbito de la fundición, los moldes y núcleos son cuerpos generalmente sólidos, que se pueden fabricar por un procedimiento de tipo "hot box" a partir de una carga granular. En la colada de cada pieza metálica, los moldes y núcleos correspondientes se destruyen por combustión de la resina en contacto con el metal. Eso implica la producción de un juego de molde y núcleo por pieza producida. Para favorecer esta destrucción y limitar las molestias de los gases de combustión, las tasas de resinas, calculadas en extracto seco, son extremadamente bajas, la mayoría de las veces comprendida entre 0,3 y 3%, en peso con respecto al peso de la carga granular que se pretende aglomerar. Además, la naturaleza química de los gases de combustión tiene su importancia, tanto para la calidad de las piezas de metal coladas, como para la salud de los trabajadores.

35 Finalmente, en algunos ámbitos de la industria, tal como el de la industria del automóvil en serie, la producción de moldes y de núcleos se debe hacer a elevados ritmos que pueden llegar hasta algunos miles de piezas al día. En ese caso, los útiles de conformado o caja de núcleos son metálicos ya que las temperaturas de calentamiento para obtener una polimerización rápida de las resinas son importante, generalmente superiores a 150°C y pudiendo llegar hasta 380°C. Esto implica costes importantes de útiles y sobre todo problemas de precisión dimensional de los moldes y núcleos, unidos a la dilatación de los útiles. Por otra parte, las molestias respiratorias para las personas que trabajaban en este medio se consideran como inadmisibles.

40 Esta es la razón por la que los procedimientos de tipo "hot box" han sido descartados progresivamente por la industria hace ya más de cuarenta años, en favor de procedimientos modelo "cold box" (o caja fría). Estos procedimientos "cold box" proponen la utilización de aglutinantes alternativos, en frío, que generan molestias consideradas menores, en términos de higiene y de seguridad, y sobre todo compatibles con un elevado ritmo de fabricación industrial.

45 Sin embargo, actualmente, los aglutinantes alternativos "cold box" presentan molestias de higiene y de seguridad, que lo hicieron menos compatibles con normas más severas en términos de seguridad y de medio ambiente.

En este contexto la firma solicitante descubrió un procedimiento mejorado de tipo "hot box", que permite solucionar los problemas presentados por los procedimientos de tipo "hot box" descritos anteriormente, y que atenúa las insuficiencias de los procedimientos de tipo "cold box", muy especialmente en la industria de la fundición.

50 La invención se refiere a un procedimiento para la realización de un cuerpo, incluyendo dicho procedimiento al menos las siguientes etapas sucesivas:

- la fabricación de una mezcla granular, que incluye:

- a. al menos 90%, preferentemente de 96 a 99%, en peso de granos, o partículas, estando dichos granos principalmente compuestos de al menos un óxido mineral, y teniendo al menos 80% de dichos granos un

tamaño de 10 a 3000 μm ,

b. de 0,3 a 3%, preferentemente de 0,6 a 1,5%, en peso de al menos una resina policondensada con formaldehído y/o sus derivados, siendo el porcentaje calculado en extracto seco de resina,

5 c. de 0,001 a 1%, preferentemente de 0,005 a 0,04%, en peso de al menos un agente endurecedor, siendo el porcentaje calculado en extracto seco de agente endurecedor,

d. de 0,005 a 0,35%, preferentemente de 0,02 a 0,15%, en peso de al menos un compuesto captador de formaldehído, y

e. de 0,2 a 3%, preferentemente de 0,7 a 2%, en peso de agua;

- la puesta en contacto de dicha mezcla granular con al menos una superficie de un útil de conformado, y

10 - la insuflación en la mezcla granular de al menos un flujo de gas a una temperatura de 50 a 380 grados, por un período de tiempo de 1 a 300 segundos, para asegurar parcialmente al menos el endurecimiento de dicha mezcla, siendo el procedimiento tal que el compuesto captador de formaldehído es la carbohidrazida.

La etapa de insuflación permite emplear al menos parcialmente una reacción química que permite el endurecimiento al menos parcial de dicha mezcla.

15 Así como se conoce por el experto en la técnica, estas etapas van seguidas generalmente de una extracción de cuerpo sólida del útil de conformado.

Por supuesto, la mezcla granular puede incluir cualquier otro aditivo conocido por el experto en la técnica. En particular la mezcla granular puede incluir cualquier aditivo, líquido o pulverulento, considerado útil por el experto en la técnica para favorecer el comportamiento físico-químico de la mezcla durante su transformación y su utilización posterior.

20

Los granos de la mezcla granular según la invención son generalmente naturales o sintéticos. Preferentemente, los granos son granos de óxido(s) mineral(es), la mayoría de las veces mezclas arenosas silíceas naturales cuyos granos están compuestos principalmente por óxido de silicio y cuya granulometría AFS puede ir de 30 a 140.

25 El agua se aporta generalmente en la mezcla granular principalmente como soporte o como disolvente de los otros componentes de dicha mezcla granular.

Así, en un modo de realización preferido del procedimiento según la invención, el agente endurecedor se encuentra durante la formación de la mezcla granular en forma de una solución acuosa, que contiene generalmente de 0,5 a 20% en peso del agente endurecedor, incluyendo dicha solución acuosa generalmente por otro lado y preferentemente de 0,005 a 50% en peso de carbohidrazida.

30 En efecto, en la medida en que se incorpora generalmente el agente endurecedor a una tasa muy baja en la mezcla granular, su dispersión se hace tanto mejor que se diluye en una solución acuosa. Lo mismo ocurre con la carbohidrazida.

La mezcla granular según la invención está generalmente en forma de al menos un agregado fluido.

35 La superficie del útil de conformado con la cual se pone en contacto la mezcla granular representa generalmente el "negativo" de la pieza que se pretende conformar en el cuerpo fabricado según la invención.

La etapa de insuflación de un flujo de gas caliente es generalmente tal que la temperatura y el caudal de dicho flujo se ajustan para provocar la subida de la temperatura en el centro de la mezcla granular, sustancialmente por encima de la temperatura ambiente (que es aproximadamente de 20°C) y preferentemente por encima de 45°C.

40 El procedimiento según la invención, por la presencia en la mezcla granular de carbohidrazida, permite ventajosamente limitar la emisión de formaldehído. En efecto, la presencia de carbohidrazida permite bloquear el formaldehído libre al final del endurecimiento, de manera especialmente ventajosa según la invención.

Preferentemente, el procedimiento según la invención es tal que, además el útil de conformado se calienta a una temperatura de 40 a 180°C, preferentemente de 50 a 140°C. Esto se realiza generalmente a partir de la etapa de la puesta en contacto, y a más tardar durante la etapa de insuflación.

45 Así, el calor aportado por el gas caliente es completado por el calor de calentamiento del útil de conformado, de tal modo que optimice, en una versión preferida de la invención, el calentamiento de la mezcla granular.

El gas se elige preferentemente del grupo formado por el aire, un gas neutro y un gas que contribuye en la acidificación del medio de la reacción.

Por "gas neutro", se entiende según la invención un gas que no contribuye en la reacción por ejemplo elegido entre

el dinitrógeno y los gases denominados nobles tales como el helio, el neón, y el argón. Por “gas que contribuye en la acidificación del medio de la reacción”, se entiende según la invención un gas que permite disminuir in situ el pH del medio tal como el dióxido de carbono y el dióxido de azufre.

5 En un modo de realización preferido de la invención, el procedimiento incluye una etapa suplementaria durante la cual se hace circular en el seno de la mezcla granular al menos parcialmente endurecida al menos un flujo de al menos un gas a temperatura inferior o igual a la temperatura ambiente, por ejemplo de 5°C a 25°C durante una duración de 1 a 300 segundos, siendo el gas preferentemente elegido del grupo formado por el aire, dinitrógeno y el dióxido de carbono. Esta etapa se realiza la mayoría de las veces antes de la etapa eventual de retirada del cuerpo del útil de conformado. El gas se calienta la mayoría de las veces con anterioridad, y en consecuencia
10 sensiblemente a temperatura ambiente, o incluso eventualmente enfriado.

En efecto, como las molestias del formaldehído se pueden ejercer posteriormente a la fabricación del cuerpo, durante su almacenamiento o su manipulación posterior, resulta muy útil y ventajoso en el marco de la invención completar la acción de la carbohidrazida bloqueando la reacción de polimerización de la resina, por enfriamiento del cuerpo después de su endurecimiento parcial. Además este flujo de gas permite ventajosamente lavar por un flujo
15 de aire, de dinitrógeno o de dióxido de carbono, el formaldehído libre eventualmente residual.

Se entiende por resina o resina policondensada o resina policondensada con formaldehído y/o sus derivados, una composición de al menos una resina que se haya sometido a una reacción química entre un primer elemento elegido entre la urea y sus derivados, la melamina, la benzoguanamina, el glicoluril, el fenol o el alcohol furfúrico y un segundo elemento elegido entre el formaldehído y/o sus derivados, en la cual el crecimiento de cadena provoca
20 generalmente en cada etapa la liberación de una molécula de agua.

El o los componentes de la resina puede(n) permanecer libres en exceso en la resina, o también haber sido añadido(s) después de la policondensación.

La resina policondensada con formaldehído y/o sus derivados es generalmente tal que se endurece en medio ácido. Tal resina está disponible comercialmente.

25 La resina policondensada con formaldehído y/o sus derivados según la invención puede contener al menos eventualmente un aditivo elegido entre los disolventes, los diluyentes, los estabilizantes y las cargas de partículas sólidas, utilizado(s) habitualmente y conocido(s) por el experto en la técnica para obtener un efecto particular. Así dicha resina puede contener al menos un silano, que permite generalmente formar un enlace por puente y en consecuencia optimizar el enlace entre la resina y los granos.

30 Se elige generalmente al agente endurecedor en el grupo formado por los siguientes compuestos:

- las sales naturalmente ácidas tales como las sales de amonio, en particular, los persulfatos, los nitratos, los bisulfatos, los sulfatos y los cloruros de amonio; y
- las sales que generan un ácido por reacción con un aldehído tales como las sales de hidroxilamina, en particular, los sulfatos, los clorhidratos, los fosfatos, los sulfonatos y los nitratos de hidroxilamina.

35 El agente endurecedor es más generalmente tal que hace que el medio de la reacción de la mezcla sea ácido o bien sea por su acidez propia, o bien por su capacidad para liberar el ácido durante el proceso de polimerización.

De manera especialmente preferida, se elige al agente endurecedor del grupo formado por las sales de hidroxilamina. Las sales de hidroxilamina liberan ventajosamente un ácido en presencia de formaldehído.

40 En este caso, todo indica de manera sorprendente según la invención que el formaldehído libre disponible se combina prioritariamente con las sales de hidroxilamina para liberar un ácido, y que la carbohidrazida inhibe poco o nada la formación de ácido por dichas sales durante la reacción de endurecimiento.

Además, la adición de la carbohidrazida mejora sensiblemente las características mecánicas de las piezas obtenidas por el procedimiento según la invención.

45 Además, la firma solicitante constató que la utilización de sales hidroxilamina mejora significativa y ventajosamente el procedimiento según la invención, acelerando la cinética de endurecimiento y aumentando la acidez del medio de la reacción a medida que se produzca la reacción de termoendurecimiento libera formaldehído.

El experto en la técnica está en condiciones de elegir la resina y el agente endurecedor que conviene en el caso que debe realizar, en particular teniendo en cuenta la reactividad del sistema de aglutinante, es decir, resina(s) y endurecedor(es) incorporados en la mezcla granular. De manera clásica, en presencia de material de mezcla usual,
50 el experto en la técnica introduce en primer lugar la o las pieza(s) granular(es) en un mezclador y procede a continuación a la introducción de piezas líquidas, estando el tiempo de mezcla función del material, y preferentemente de 15 s a 5 min.

Por supuesto, el procedimiento según la invención se puede utilizar muy especialmente en un procedimiento de

fabricación de una pieza de fundición de metal moldeado, que comprende la colada de un metal líquido en al menos un molde y/o núcleo, caracterizado porque dicho molde y/o núcleo es un cuerpo obtenido por el procedimiento según la invención tal como se describe anteriormente.

5 Preferentemente, tal procedimiento de fabricación de una pieza de fundición de metal moldeado es tal que el metal se elige del grupo formado por el aluminio, los metales no ferrosos y las aleaciones no ferrosas.

Este procedimiento de fabricación de una pieza de fundición de metal moldeado permite obtener cualquier pieza metálica moldeada obtenida por tal procedimiento de fabricación, así como cualquier conjunto mecánico que incluye al menos tal pieza.

10 La invención se comprenderá mejor a la luz de los ejemplos siguientes que ilustran la invención con carácter no limitativo.

Ejemplos:

Los ejemplos se realizaron mezclando cada vez 4 kg de arena sílicea SIFRACO LA 32 a los aglutinantes en las proporciones indicadas para cada mezcla granular.

15 La mezcla granular se efectuó en un mezclador de recipiente vibrante con un tiempo de mezcla de 60". La mezcla granular se insufla a continuación en una caja provista de un sistema de calentamiento y de un suministro de aire caliente, que contiene dos probetas de medida de características mecánicas normalizadas de sección cuadrada 1", en una máquina ROPER.

El endurecimiento se efectuó según los datos indicados para cada mezcla granular.

20 La medida de formaldehído fue efectuada por el equipo Bomba DRAEGER provista de tubos "formaldehído" 0,2/a o 2/a, según la concentración que se debe medir. Las gamas de medidas son de 0,2 a 5 ppm para el tubo 0,2A y 2 a 40 ppm para el tubo 2A.

Esta medida se efectuó para cada mezcla granular por una parte por encima del recipiente vibrante del mezclador, y por otra parte por encima de la caja de núcleos al desmontar las probetas después de endurecimiento.

Todas las tasas de incorporación son porcentajes en peso.

25 Las medidas de flexión se efectuaron según las recomendaciones técnicas n° 481 y 487 de diciembre de 1999 del B.N.I.F. editadas y disponibles en el Centro Técnico de las Industrias de la Fundición situado en Sèvres en Francia y los resultados se expresan en daN/cm².

30 Se considera que resistencias a la flexión de aproximadamente 10 daN/cm² al desmontar son suficientes para permitir la manipulación de los cuerpos formados, y que resistencias de aproximadamente 30 daN/cm² después de una hora son a menudo satisfactorias para permitir la colada del metal.

La resina CLEANTECH 11 R26 era una resina de urea/formaldehído policondensada en medio ácido comercializada por la sociedad HUTTENES-ALBERTUS.

La resina Résital 12B62 era una resina fenólica formo comercializada por la sociedad HUTTENES-ALBERTUS.

35 El agente endurecedor CLEANTECH 14D38 era una solución acuosa que contiene 3% de sulfato de hidroxilamina y 15% de carbohidrazida comercializada por la sociedad HUTTENES-ALBERTUS.

El agente endurecedor CLEANTECH 14D68 era una solución acuosa que contiene 3% de sulfato de hidroxilamina comercializada por la sociedad HUTTENES-ALBERTUS.

La sociedad HUTTENES-ALBERTUS comercializa al agente endurecedor Harter AT3B utilizado. Es una solución acuosa de sales ácidas a base de nitratos de amonio, de urea y de lignosulfonatos.

40 El extracto seco expresado en % peso es el residual producto después del calentamiento de un gramo de producto a 135°C durante una hora.

Las probetas obtenidas son cuerpos formados sólidos que se pueden asimilar a núcleos.

Ejemplo 1 (comparativo):

Resina: CLEANTECH 11 R26 a 1,5% o sea 0,81% de extracto seco

45 Endurecedor: CLEANTECH 14D68 a 0,4% o sea 0,012% de extracto seco

Temperatura de la caja: 100°C

Temperatura del aire caliente: 150°C

Duración de endurecimiento en caja: 120"

Resistencia a la flexión a la salida de caja: 21

Resistencia a la flexión 1 hora más tarde: 40

5 Formaldehído al amasar: inferior a 0,2 ppm (no detectable)

Formaldehído al desmontar: 0,5 ppm.

Los cuerpos formados según el procedimiento del ejemplo 1, con una tasa de resina baja y una duración de endurecimiento relativamente larga, poseen características mecánicas suficientes para prever la obtención de cuerpos formados en un contexto industrial. Sin embargo, el elevado contenido de formaldehído plantea problemas al desmontar (o extracción).

10

Ejemplo 2 (comparativo):

Resina: CLEANTECH 11R 26 a 2% o sea 1,09% de extracto seco

Endurecedor: CLEANTECH 14D68 a 0,4% o sea 0,012% de extracto seco

Temperatura de la caja: 100°C

15 Temperatura del aire caliente: 150°C

Duración de endurecimiento en caja: 30"

Resistencia a la flexión a la salida de caja: 10

Resistencia a la flexión 1 hora más tarde: 32

Formaldehído al amasar: inferior a 0,2 ppm (no detectable)

20 Formaldehído al desmontar: 0,5 ppm

Los cuerpos formados según el procedimiento del ejemplo 2, con una tasa media de resina y una duración de endurecimiento relativamente baja, poseen características mecánicas suficientes para prever la obtención de cuerpos formados en un contexto industrial. Sin embargo, el elevado contenido de formaldehído plantea problema al desmontar (o extracción).

25 Ejemplo 3 (según la invención):

Resina: CLEANTECH 11 R26 a 2% o sea 1,09% de extracto seco

Endurecedor: CLEANTECH 14D38 a 0,4% o sea 0,072% de extracto seco

Temperatura de la caja: 100°C

Temperatura del aire caliente: 150°C

30 Duración de endurecimiento en caja: 30"

Resistencia a la flexión a la salida de caja: 14

Resistencia a la flexión 1 hora más tarde: 56

Formaldehído al amasar: Inferior a 0,2 ppm (no detectable)

Formaldehído al desmontar: Inferior a 0,2 ppm (no detectable)

35 Los cuerpos formados según el procedimiento del ejemplo 1, con una tasa media de resina y una duración de endurecimiento relativamente baja, poseen características mecánicas suficientes para prever la obtención de cuerpos formados en un contexto industrial. Las tasas de formaldehído son inferiores al límite máximo de detección.

Ejemplo 4 (según la invención):

Resina: CLEANTECH 11 R26 a 2% o sea 1,09% de extracto seco

40 Endurecedor: CLEANTECH 14D38 a 0,4 o sea 0,072% de extracto seco

Temperatura de la caja: 100°C

Temperatura del aire caliente: 150°C

Duración de endurecimiento en caja: 120"

Resistencia a la flexión a la salida de caja: 50

5 Resistencia a la flexión 1 hora más tarde: 86

Formaldehído al amasar: Inferior a 0,2 ppm (no detectable)

Formaldehído al desmontar: Inferior a 0,2 ppm (no detectable)

10 Con respecto al ejemplo 3, la duración de endurecimiento se aumentó lo que mejora sensiblemente las características mecánicas de los cuerpos formados, a la vez que no tiene ninguna influencia sobre la ausencia de molestias debidas al formaldehído.

Ejemplo 5 (comparativo):

Resina: Résital 12B62 a 2% o sea 1,28% de extracto seco

Endurecedor: Harter AT3B a 0.5% o sea 0,31% de extracto seco

Temperatura de la caja: 220°C

15 Temperatura del aire caliente: no gasificado

Duración de endurecimiento en caja: 120"

Resistencia a la flexión a la salida de caja: 56

Resistencia a la flexión 1 hora más tarde: 78

Formaldehído al amasar: 1 ppm

20 Formaldehído al desmontar: 20 ppm

El procedimiento de "hot box" usual con los ajustes habituales por el experto en la técnica da lugar a emisiones de formaldehído incompatibles con las normas actuales en términos de seguridad.

Ejemplo 6 (comparativo):

Resina: Résital 12B62 a 2% o sea 1,28% de extracto seco

25 Endurecedor: Harter AT3B a 0.5% o sea 0,31% de extracto seco

Temperatura de la caja: 100°C

Temperatura del aire caliente: no gasificado

Duración de endurecimiento en caja: 30"

Resistencia a la flexión a la salida de caja: 1

30 Resistencia a la flexión 1 hora más tarde: 23

Formaldehído al amasar: 1 ppm

Formaldehído al desmontar: 1 ppm

35 Con respecto al ejemplo 5, se disminuyó la temperatura de la caja. El procedimiento de "hot box" usual con los ajustes de temperatura de caja según la invención no permite esperar las resistencias a la flexión en salida de caja necesarias para la extracción del cuerpo formado. Además las emisiones de formaldehído son incompatibles con las normas actuales en términos de seguridad.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la realización de un cuerpo, incluyendo dicho procedimiento al menos las siguientes etapas sucesivas:

- la preparación de una mezcla granular, que incluye:

- 5 a. al menos 90%, preferentemente de 96 a 99%, en peso de granos, siendo dichos granos principalmente compuestos de al menos un óxido mineral, y teniendo al menos 80% de dichos granos un tamaño de 10 a 3000 μm ,
- b. de 0,3 a 3%, preferentemente de 0,6 a 1,5%, en peso de al menos una resina policondensada con formaldehído y/o sus derivados, siendo el porcentaje calculado en extracto seco de resina,
- 10 c. de 0,001 a 1%, preferentemente de 0,005 a 0,04%, en peso de al menos un agente endurecedor, siendo el porcentaje calculado en extracto seco de endurecedor,
- d. de 0,005 a 0,35%, preferentemente de 0,02 a 0,15%, en peso de al menos un compuesto captador de formaldehído, y
- e. de 0,2 a 3%, preferentemente de 0,7 a 2%, en peso de agua;

15 - la puesta en contacto de dicha mezcla granular con al menos una superficie de un útil de conformado, y

- la insuflación en la mezcla granular de al menos un flujo de gas a una temperatura de 50 a 380 grados, por un período de tiempo comprendido entre 1 y 300 segundos, para asegurar al menos parcialmente el endurecimiento de dicha mezcla,

siendo el procedimiento tal que el compuesto captador de formaldehído es la carbohidrazida.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación anterior, tal que el agente endurecedor se encuentra durante la formación de la mezcla granular en forma de una solución acuosa, que contiene generalmente de 0,5 a 20% en peso del agente endurecedor, incluyendo dicha solución acuosa por otro lado y preferentemente de 0,005 a 50% en peso de carbohidrazida.

25 3.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, tal que, además el útil de conformado se calienta a una temperatura de 40 a 180°C, preferentemente de 50 a 140° C.

4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, tal que dicho gas se elige del grupo formado por el aire, un gas neutro y un gas que contribuye a la acidificación del medio de la reacción.

30 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye una etapa suplementaria durante la cual se hace circular en el seno de la mezcla granular al menos parcialmente endurecida un flujo de al menos un gas a temperatura inferior o igual a la temperatura ambiente, durante una duración de 1 a 300 segundos, siendo el gas preferentemente elegido del grupo formado por el aire, dinitrógeno y el dióxido de carbono.

35 6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la resina policondensada con formaldehído y/o sus derivados es una composición de al menos una resina que se haya sometido a una reacción química entre un primer elemento elegido entre la urea y sus derivados, la melamina, la benzoguanamina, el glicoluril, el fenol o el alcohol furfúrico y un segundo elemento elegido entre el formaldehído y/o sus derivados.

7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual se elige el agente endurecedor del grupo formado por los compuestos siguientes:

- las sales naturalmente ácidas tales como las sales de amonio, en particular, los persulfatos, los nitratos, los bisulfatos, los sulfatos y los cloruros de amonio; y

40 - las sales que generan un ácido por reacción con un aldehído tales como las sales de hidroxilamina, en particular, los sulfatos, los clorhidratos, los fosfatos, los sulfonatos y los nitratos de hidroxilamina;

y preferentemente se elige el agente endurecedor del grupo formado por las sales de hidroxilamina.