

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 769**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/54** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**B22C 1/22** (2006.01)

**C08K 3/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2011 E 11784923 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 2598550**

54 Título: **Sistema de aglutinante a base de poliuretano para la fabricación de núcleos y moldes de fundición usando formales cíclicos, mezcla de material a moldear y procedimiento**

30 Prioridad:

**30.07.2010 DE 102010032734**

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

**31.03.2015**

73 Titular/es:

**ASK CHEMICALS GMBH (100.0%)  
Reisholzstrasse 16-18  
40721 Hilden, DE**

72 Inventor/es:

**PRIEBE, CHRISTIAN y  
KOCH, DIETHER**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 532 769 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

Sistema de aglutinante a base de poliuretano para la fabricación de núcleos y moldes de fundición usando formales cíclicos, mezcla de material a moldear y procedimiento

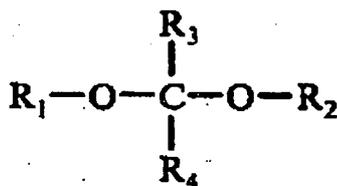
5 La presente invención se refiere a un sistema de aglutinante a base de poliuretano usando formales cíclicos para la fabricación de núcleos y moldes de fundición, a una mezcla de material a moldear que contiene el aglutinante y a un procedimiento usando el aglutinante para la fabricación de moldes de fundición.

10 El procedimiento que se ha vuelto conocido con la denominación "procedimiento de caja fría, *cold-box*" o "procedimiento Ashland" de la fabricación de núcleos ha conseguido gran importancia en la industria de la fundición. Para la unión de un material base a moldear resistente al fuego se usan a este respecto sistemas de poliuretano de dos componentes. El componente polioliol está compuesto de un polioliol con al menos dos grupos OH por molécula, el componente isocianato está compuesto de un poliisocianato con al menos dos grupos NCO por molécula. El curado del sistema de aglutinante se realiza con ayuda de catalizadores básicos. Pueden añadirse bases líquidas al sistema de aglutinante antes de la conformación para llevar a reacción los dos componentes (documento US 3.676.392). Otra posibilidad consiste en conducir aminas terciarias en forma de gas tras la conformación a través de la mezcla de material a moldear-sistema de aglutinante (documento US 3.409.579).

20 Según el documento US 3.676.392 y el documento US 3.409.579 se usan resinas fenólicas como polioles que se obtienen mediante condensación de fenol con aldehídos, preferentemente formaldehído, en fase líquida a temperaturas de hasta aproximadamente 130 °C en presencia de cantidades catalíticas de iones metálicos. En el documento US 3.485.797 se describe detalladamente la preparación de tales resinas fenólicas. Aparte de fenol no sustituido pueden usarse fenoles sustituidos, preferentemente o-cresol y p-nonilfenol (compárese por ejemplo el documento US 4.590.229). Como componente de reacción adicional pueden usarse según el documento EP 0177871 A2 resinas fenólicas modificadas con grupos monoalcohol alifáticos con de uno a ocho átomos de carbono. Mediante la alcoxilación deben tener los sistemas de aglutinante una elevada estabilidad térmica. Como disolventes para el componente polioliol se usan predominantemente mezclas de disolventes polares de alto punto de ebullición (por ejemplo ésteres y cetonas) e hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición. Los poliisocianatos por el contrario se disuelven preferentemente en hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición.

En el documento EP 0771599 A1 y el documento WO 00/25957 A1 se describen formulaciones, en las que mediante el uso de ésteres de ácidos grasos puede prescindirse totalmente o al menos en gran parte de disolventes aromáticos.

35 Por el documento US 4.051.092 se conocen sistemas de poliuretano, en los que se hacen reaccionar resinas epoxídicas, resinas de poliéster o resinas acuosas de fenol-formaldehído con diisocianatos en presencia de un disolvente de fórmula



40 en la que  $R_1$  y  $R_2$  representan hidrocarburos con 3 a 6 carbonos y  $R_3$  y  $R_4$  representan metilo, etilo, fenilo o hidrógeno. Se mencionan expresamente dibutoximetano, dipropoximetano, diisobutoximetano, dipentiloximetano, dihexiloximetano, dicitclohexiloximetano, n-butoxiisopropoximetano, isobutoxibutoximetano e isopropoxipentiloximetano, acetaldehído-n-propilacetal, benzaldehído-n-butilacetal, acetaldehído-n-butilacetal, acetona-di-n-butilacetal y acetofenona-dipropilacetal. En los ejemplos se usa el cetal butilal (1-(butoximetoxi)butano). Un contenido de divulgación similar tienen el documento US 4.116.916 y el documento US 4.172.068.

50 El uso de diacetales, concretamente productos de reacción de dialdehídos  $C_2$  a  $C_6$  y alcoholes  $C_2$  a  $C_{12}$ , en sistemas de poliuretano se da a conocer en el documento WO 2006/092716 A1. Como diacetales se mencionan 1,1,2,2-tetrametoxietano, 1,1,2,2-tetraetoxietano, 1,1,2,2-tetrapropoxietano, 1,1,3,3-tetrametoxipropano, 1,1,3,3-tetraetoxipropano. Se determinó que los diacetales permiten un alargamiento del tiempo de procesamiento de las mezclas de material a moldear. Sin embargo esto va en detrimento considerablemente de la resistencia de las mezclas frescas ("*shoot immediate*"). La pérdida de la resistencia en comparación con el aglutinante no modificado se encuentra entre aproximadamente el 15 % y aproximadamente el 20 %.

60 Para la mayoría de las aplicaciones es por completo suficientemente alto el nivel de resistencia de los núcleos y moldes fabricados con los aglutinantes de poliuretano conocidos. Sin embargo existe un gran interés en elevar aún más las resistencias para poder reducir el contenido de aglutinante a ser posible sin pérdidas de la resistencia, es decir sin que a este respecto se quede por debajo el nivel necesario para una buena fundición y una manipulación

segura. Para una reducción del aglutinante existen varios motivos, por ejemplo para reducir los gases y los condensados que se producen en la fundición, que pueden conducir tanto a defectos de fundición como a la carga del medioambiente. Además se reduce mediante un bajo contenido de aglutinante el gasto para la regeneración de la arena usada y en particular las fábricas de fundición están interesadas por motivos comerciales en usar lo menos posible de aglutinante.

En el caso de las resistencias ha de prestarse atención sobre todo a las resistencias iniciales suficientes, en particular, cuando los núcleos deben montarse directamente tras su fabricación en instalaciones (parcialmente) automatizadas para dar paquetes de núcleos complejos o deben introducirse en moldes permanentes metálicos.

Por tanto, la invención se basaba en el objetivo de proporcionar una mezcla de material a moldear, por medio de la cual pudieran fabricarse cuerpos moldeados para la industria de fundición, cuerpos moldeados, que se fabricaron a partir de una mezcla de material a moldear dotada de un aglutinante convencional, que en comparación presentarían resistencias iniciales más altas, por ejemplo resistencias iniciales más altas en al menos el 10 %. Se encontró que esto puede aprovecharse para reducir el contenido de aglutinante en aproximadamente del 5 % al 10 %, para obtener sin embargo también en fabricación en serie técnica núcleos con resistencias suficientemente altas para una manipulación eficaz.

Este objetivo se consiguió con la forma de realización de acuerdo con la reivindicación 1. Ciertas formas de realización ventajosas son objetivo de las reivindicaciones dependientes o se describen a continuación.

El objeto de la invención es un aglutinante para mezclas de material a moldear, que contiene

- (A) al menos un componente poliol que presenta un poliol con al menos dos grupos OH por molécula, en el que el componente poliol comprende al menos una resina fenólica y
- (B) al menos un componente isocianato que presenta un poliisocianato con al menos dos grupos NCO por molécula y
- (C) al menos un formal cíclico tal como se describe en la reivindicación 1.

Además, la invención se refiere a mezclas de material a moldear, que comprenden materiales base a moldear resistentes al fuego y hasta el 5 % en peso, preferentemente hasta el 4 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 3 % en peso del sistema de aglutinante de acuerdo con la invención, con respecto al peso de los materiales base a moldear resistentes al fuego. Como materiales resistentes al fuego pueden usarse a este respecto por ejemplo arena de cuarzo, zirconio o mineral de cromo, olivino, chamota y bauxita. Además pueden usarse también materiales base a moldear fabricados de manera sintética, tales como por ejemplo esferas huecas de silicato de aluminio (las denominadas microesferas), perlas de vidrio, granulado de vidrio o los materiales base a moldear cerámicos en forma de esferas conocidos por la denominación "Cerabeads" o "Carboaccucast". Son igualmente posibles mezclas de los materiales resistentes al fuego mencionados.

La invención se refiere igualmente a un procedimiento para la fabricación de una pieza moldeada por fundición o de un núcleo, que comprende

- (a) mezclar materiales resistentes al fuego con el sistema de aglutinante de acuerdo con la invención en una cantidad de unión del 0,2 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,3 % al 4 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,4 % al 3 % en peso, con respecto a la cantidad de los materiales resistentes al fuego, para la obtención de una mezcla de fundición;
- (b) introducir la mezcla de fundición obtenida en la etapa (a) en una herramienta de moldeo;
- (c) curar la mezcla de fundición en la herramienta de moldeo para obtener una pieza moldeada por fundición autoportante; y
- (d) separar a continuación la mezcla de fundición curada de la herramienta y eventualmente curar posteriormente, de manera que se obtiene una pieza moldeada por fundición curada, sólida, dura.

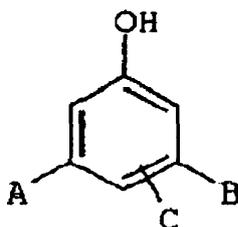
Sorprendentemente se encontró que el uso de formales cíclicos como parte de la formulación de aglutinante repercute positivamente en las resistencias. El aumento relativo de las resistencias, en particular aquél de las resistencias iniciales, está especialmente marcado en formulaciones de aglutinantes con una proporción reducida en resina fenólica en el componente poliol. Como ventaja adicional se encontró que los formales cíclicos mejoran la estabilidad a las bajas temperaturas del componente aglutinante.

El componente poliol presenta resinas de fenol-aldehído, mencionándose en el presente documento en cuestión de manera abreviada resinas fenólicas. Para la preparación de las resinas fenólicas son adecuados todos los compuestos de fenol usados convencionalmente. Además de los fenoles no sustituidos pueden usarse fenoles sustituidos o mezclas de los mismos. Los compuestos de fenol están no sustituidos preferentemente o bien en las dos posiciones orto o en una posición orto y en la posición para. Los átomos de carbono de anillo que quedan pueden estar sustituidos. La elección del sustituyente no está especialmente limitada, siempre que el sustituyente no influya negativamente en la reacción del fenol con el aldehído. Los ejemplos de fenoles sustituidos son fenoles sustituidos con alquilo, sustituidos con alcoxilo, sustituidos con arilo y sustituidos con ariloxilo.

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

Se prefiere especialmente el propio fenol. También son adecuados fenoles condensados de manera superior, tal como bisfenol A. Además son adecuados también fenoles polivalentes que presentan más de un grupo hidroxilo fenólico. Los fenoles polivalentes preferentes presentan de 2 a 4 grupos hidroxilo fenólicos. Los ejemplos especiales de fenoles polivalentes adecuados son brenzcatequina, resorcina, hidroquinona, pirogalol, floroglucina, 2,5-dimetilresorcina, 4,5-dimetilresorcina, 5-metilresorcina o 5-etilresorcina. Pueden usarse también mezclas de distintos componentes de fenol mono- y polivalente y/o sustituidos y/o condensados para la preparación del componente polioli.

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



para la preparación del componente resina fenólica, en la que A, B y C se seleccionan independientemente entre sí de: un átomo de hidrógeno, un resto alquilo ramificado o no ramificado que puede presentar por ejemplo de 1 a 26, preferentemente de 1 a 15 átomos de carbono, un resto alcoxilo ramificado o no ramificado que puede presentar por ejemplo de 1 a 26, preferentemente de 1 a 15 átomos de carbono, un resto alquenoxilo ramificado o no ramificado que puede presentar por ejemplo de 1 a 26, preferentemente de 1 a 15 átomos de carbono, un resto arilo o alquilarilo, tal como por ejemplo bisfenilo.

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



en la que R es un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo con preferentemente de 1 a 8, de manera especialmente preferente de 1 a 3 átomos de carbono. Ciertos ejemplos especiales son formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, furfuraldehído y benzaldehído. De manera especialmente preferente se usa formaldehído, o bien en su forma acuosa, como para-formaldehído o trioxano.

Para obtener las resinas fenólicas se usa preferentemente un índice molar equivalente mínimo de aldehído, con respecto al índice molar del componente fenol. Preferentemente, la proporción molar de aldehído con respecto a fenol asciende a de 1 : 1,0 a 2,5 : 1, de manera especialmente preferente de 1,1 : 1 a 2,2 : 1, en particular preferentemente de 1,2 : 1 a 2,0 : 1.

La preparación de la resina fenólica se realiza según procedimientos conocidos por el experto. A este respecto se hacen reaccionar el fenol y el aldehído en condiciones esencialmente libres de agua, en particular en presencia de un ion metálico divalente, a temperaturas de preferentemente menos de 130 °C. El agua producida se separa por destilación. Para ello puede añadirse a la mezcla de reacción un agente arrastrador adecuado, por ejemplo tolueno o xileno, o la destilación se realiza a presión reducida.

La resina fenólica se selecciona de modo que sea posible una reticulación con el componente poliisocianato. Para la construcción de una red son necesarias resinas fenólicas que comprendan moléculas con al menos dos grupos hidroxilo en la molécula.

Las resinas fenólicas especialmente adecuadas se conocen por la denominación novolacas "orto-orto" o "alto-orto" o resinas de benciléter. Éstas pueden obtenerse mediante condensación de fenoles con aldehídos en medio débilmente ácido usando catalizadores adecuados. Los catalizadores adecuados para la preparación de resinas de benciléter son sales de iones divalentes de metales, tales como Mn, Zn, Cd, Mg, Co, Ni, Fe, Pb, Ca y Ba. Preferentemente se usa acetato de cinc. La cantidad usada no es crítica. Las cantidades típicas de catalizador metálico ascienden a del 0,02 % al 0,3 % en peso, preferentemente del 0,02 % al 0,15 % en peso, con respecto a la cantidad total de fenol y aldehído.

Tales resinas se han descrito por ejemplo en el documento US 3.485.797 y en el documento EP 1137500 B1, a cuya divulgación se hace referencia de manera expresa por el presente documento tanto con respecto a las propias resinas, como con respecto a su preparación.

El componente resina fenólica o el componente isocianato del sistema de aglutinante se usa preferentemente como solución en un disolvente orgánico o una combinación de disolventes orgánicos. Los disolventes pueden ser por tanto necesarios por ejemplo para mantener los componentes del aglutinante en un estado de suficientemente baja viscosidad. Éste es necesario entre otras cosas para obtener una reticulación uniforme del material a moldear resistente al fuego y su capacidad de flujo.

El componente isocianato del sistema de aglutinante comprende un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático, preferentemente con 2 a 5 grupos isocianato por molécula. Dependiendo de las propiedades deseadas pueden usarse también mezclas de isocianatos.

Los poliisocianatos adecuados comprenden poliisocianatos alifáticos, tales como por ejemplo hexametilendiisocianato, poliisocianatos alicíclicos tales como por ejemplo 4,4'-diclohexil-metanodiisocianato y derivados de dimetilo de los mismos. Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados son tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, 1,5-naftalenodiisocianato, trifenilmetanotriisocianato, xililendiisocianato y derivados de metilo de los mismos, así como polimetilendipolifenilisocianatos. Los poliisocianatos en particular preferentes son poliisocianatos aromáticos, prefiriéndose especialmente polimetilendipolifenilpoliisocianatos tal como por ejemplo el 4,4'-difenilmetanodiisocianato técnico, es decir 4,4'-difenilmetanodiisocianato con una proporción de isómeros y homólogos superiores.

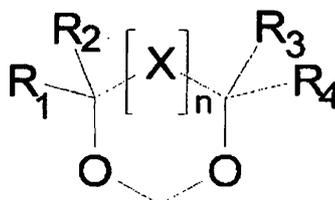
Generalmente se usan del 10 % al 500 % en peso de componente poliisocianato con respecto al peso del componente polioliol, preferentemente del 20 % al 300 % en peso.

Hasta el 80 % en peso del componente isocianato puede estar constituido por disolvente. Como disolventes para el poliisocianato se usan o bien disolventes aromáticos, los disolventes polares mencionados anteriormente o mezclas de los mismos. También son adecuados ésteres de ácidos grasos y ésteres de ácido silícico.

Preferentemente se usa el poliisocianato en una cantidad de modo que el número de los grupos isocianato ascienda a del 80 % al 120 %, con respecto al número de los grupos hidroxilo libres de la resina.

De acuerdo con la invención, el aglutinante de poliuretano obtiene al menos una proporción de un formal cíclico. Los formales cíclicos pueden obtenerse por ejemplo a partir de la reacción de dioles con formaldehído. Siempre que éste no tenga (esté libre de) funcionalidad OH, el formal cíclico puede añadirse mezclando tanto al componente resina fenólica, como al componente isocianato o a los dos.

Los formales cíclicos pueden describirse en particular mediante la siguiente fórmula general:



en la que

- X es -C(R<sub>5</sub>)(R<sub>6</sub>)- o -R<sub>7</sub>-O-R<sub>8</sub>-
- n representa de 0 a 4 y
- R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> independientemente entre sí representan H o un grupo de hidrocarburo, en particular grupo alquilo, con 1 a 6 átomos de C, pudiendo contener el grupo de hidrocarburo uno o varios grupos éter y/o uno o varios grupos éster y/o pudiendo estar sustituido con grupo carbonilo y/o OH, y
- R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> independientemente entre sí representan un grupo metileno, etileno o propileno.

Los ejemplos de formales cíclicos son etilenglicolformal, propilenglicolformal, dietilenglicolformal, 1,2-butanodiolformal, 1,3-butanodiolformal, 1,4-butanodiolformal, neopentilglicolformal, glicerolformal (mezcla de 5-hidroxi-1,3-dioxano y 4-hidroximetil-1,3-dioxolano), pentaeritrolformal y 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxano. Se prefiere 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxano.

No es necesario usar el formal cíclico con alta pureza, pueden usarse también mezclas que pueden obtenerse comercialmente que contienen una cierta proporción de formal cíclico tal como 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxano. Un ejemplo de una mezcla de este tipo es polioliol TD, en el que el formal se encuentra en del 25 % al 60 % además de 2-etil-1,3-propanodiol y trimetilolpropano.

El formal cíclico puede usarse como disolvente junto a otros disolventes. Para ello son adecuados todos los disolventes que se usan convencionalmente en sistemas de aglutinante para la técnica de fundición.

Como disolventes para el componente resina fenólica pueden usarse además de los disolventes aromáticos adicionalmente disolventes orgánicos polares ricos en oxígeno. Son adecuados sobre todo ésteres de ácidos dicarboxílicos, ésteres de glicoléter, diésteres de glicol, diéteres de glicol, cetonas cíclicas, ésteres cíclicos (lactonas), carbonatos cíclicos o ésteres de ácido silícico. Preferentemente se usan ésteres de ácidos dicarboxílicos, cetonas cíclicas y carbonatos cíclicos.

Los ésteres de ácidos dicarboxílicos presentan la fórmula  $R_1OOC-R_2-COOR_1$ , en la que  $R_1$  respectivamente representa independientemente entre sí un grupo alquilo con 1 a 12, preferentemente de 1 a 6, átomos de carbono y  $R_2$  es un grupo alquileo con 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos son ésteres dimetilicos de ácidos carboxílicos con 4 a 6 átomos de carbono que pueden obtenerse por ejemplo con la denominación Dibasic Ester de DuPont.

Los ésteres de glicoléter son compuestos de fórmula  $R_3-O-R_4-OOCR_5$ , en la que  $R_3$  representa un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,  $R_4$  es un grupo alquileo con 2 a 4 átomos de carbono y  $R_5$  es un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, por ejemplo acetato de butilglicol, prefiriéndose acetato de glicoléter. Los diésteres de glicol presentan correspondientemente la fórmula general  $R_3COO-R_4-OOCR_5$ , en la que  $R_3$  a  $R_5$  son tal como se definieron anteriormente y los restos respectivamente se seleccionan independientemente entre sí (por ejemplo diacetato de propilenglicol). Se prefieren diacetatos de glicol. Los diéteres de glicol pueden caracterizarse por la fórmula  $R_3-O-R_4-O-R_5$ , en la que  $R_3$  a  $R_5$  son tal como se han definido anteriormente y los restos respectivamente se seleccionan independientemente entre sí (por ejemplo dipropilenglicoldimetiléter).

Son igualmente adecuados las cetonas cíclicas, los ésteres cíclicos y los carbonatos cíclicos con 4 a 5 átomos de carbono (por ejemplo carbonato de propileno). Los grupos alquilo y alquileo pueden ser respectivamente ramificados o no ramificados.

Son adecuados también ésteres de ácidos grasos tales como por ejemplo éster metílico de ácido graso de aceite de colza o éster butílico de ácido oleico.

Además de las partes constituyentes ya mencionadas, los sistemas de aglutinante pueden contener aditivos, por ejemplo silanos (por ejemplo de acuerdo con el documento EP 1137500 B1) o agentes de separación internos, por ejemplo alcoholes grasos (por ejemplo de acuerdo con el documento US 4.602.069), aceites secantes (por ejemplo de acuerdo con el documento US 4.268.425) o formadores de complejos (por ejemplo de acuerdo con el documento US 5.447.968) o mezclas de los mismos.

Los silanos adecuados son por ejemplo aminosilanos, epoxisilanos, mercaptosilanos, hidroxisilanos y ureidosilanos, tales como  $\gamma$ -hidroxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -amino-propiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltriethoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxi-silano,  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxisilano,  $\beta$ -(3,4-epoxiciclohexil)trimetoxisilano y N- $\beta$ -(aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano.

Para la preparación de la mezcla de material a moldear pueden combinarse en primer lugar los componentes del sistema de aglutinante y entonces pueden añadirse al material base a moldear resistente al fuego. Sin embargo también es posible añadir los componentes del aglutinante simultáneamente o sucesivamente al material base a moldear resistente al fuego.

Para conseguir un mezclado uniforme de los componentes de la mezcla de material a moldear pueden usarse procedimientos habituales. La mezcla de material a moldear puede contener adicionalmente de manera eventual otras partes constituyentes convencionales, tales como óxido de hierro, fibras planas molidas, granulados de harina de madera, brea y metales refractarios.

Como otro objetivo, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado, con las etapas:

- proporcionar la mezcla de material a moldear anteriormente descrita;
- moldear la mezcla de material a moldear para dar un cuerpo moldeado;
- curar el cuerpo moldeado mediante adición de un catalizador de curado.

Para la fabricación del cuerpo moldeado se mezcla en primer lugar tal como se ha descrito anteriormente el aglutinante con el material base a moldear resistente al fuego para dar una mezcla de material a moldear. Si la fabricación del cuerpo moldeado debe realizarse según el procedimiento *no-bake* de PU, puede añadirse a la mezcla de material a moldear también ya un catalizador adecuado. Preferentemente se añaden para ello aminas líquidas a la mezcla de material a moldear. Estas aminas presentan preferentemente un valor de  $pK_b$  de 4 a 11. Los ejemplos de catalizadores adecuados son 4-alquilpiridinas, comprendiendo el grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, isoquinolina, arilpiridinas, tales como fenilpiridina, piridina, acrilina, 2-metoxipiridina, piridazina, quinolina, N-metilimidazol, 4,4'-dipiridina, fenilpropilpiridina, 1-metilbencimidazol, 1,4-tiazina, N,N-dimetilbencilamina, trietilamina, tribencilamina, N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, N,N-dimetiletanolamina así como trietanolamina. El catalizador puede diluirse eventualmente con un disolvente inerte, por ejemplo diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, o un éster de ácido graso. La cantidad del catalizador añadido se selecciona, con respecto al peso del componente

poliol, en el intervalo del 0,1 % al 15 % en peso.

La mezcla de material a moldear se introduce entonces con medios habituales en un molde y allí se compacta. La mezcla de material a moldear se cura a continuación para dar un cuerpo moldeado. Durante el curado debía retener el cuerpo moldeado preferentemente su forma externa.

De acuerdo con otra forma de realización preferente se realiza el curado según el procedimiento de *cold-box* de PU. Para ello se conduce un catalizador en forma de gas a través de la mezcla de material a moldear moldeada. Como catalizador pueden usarse los catalizadores habituales en el campo del procedimiento de *cold-box*. De manera especialmente preferente se usan aminas como catalizadores, en particular preferentemente dimetiletilamina, dimetil-n-propilamina, dimetilisopropilamina, dimetil-n-butilamina, trietilamina y trimetilamina en su forma gaseosa o como aerosol.

El cuerpo moldeado fabricado con el procedimiento puede presentar en sí cualquier forma habitual en el campo de la fundición. En una forma de realización preferente, el cuerpo moldeado se encuentra en forma de núcleos o moldes de fundición.

Además, la invención se refiere a un cuerpo moldeado, tal como puede obtenerse éste con el procedimiento descrito anteriormente. Éste se caracteriza por una alta estabilidad mecánica así como por un bajo desarrollo de humo durante la fundición de metal.

Además, la invención se refiere al uso de este cuerpo moldeado para la fundición de metal, en particular fundición de hierro así como aluminio. La invención se explica en más detalle además por medio de formas de realización preferentes.

## Ejemplos

### 1. Preparación de la resina fenólica

En un recipiente de reacción que estaba equipado con refrigerador, termómetro y agitador se dispusieron 999,65 g de una mezcla de fenol y paraformaldehído (al 91 %) con una proporción molar de formaldehído/fenol de 1,24 : 1 y 0,35 g de acetato de cinc dihidratado. El refrigerador se puso a reflujo, la temperatura se llevó continuamente de manera creciente hasta entre 108 °C y 112 °C y se mantuvo la mezcla de reacción durante 3,5 h a esta temperatura. A continuación se cambió el refrigerador a destilación atmosférica y la temperatura aumentó continuamente con destilación en el intervalo de una hora hasta entre 124 °C y 126 °C. Esta temperatura se mantuvo durante 30 minutos. Después se destiló en un vacío de 450 mbar durante 5 minutos.

### 2. Preparación de las soluciones de resina fenólica

La resina fenólica preparada según las instrucciones anteriores se diluyó con las partes constituyentes expuestas en la tabla 1 con respecto al componente poliol del sistema de aglutinante de poliuretano.

Como componente isocianato del sistema de aglutinante de poliuretano sirvió una mezcla del 80 % de MDI polimérico técnico y el 20 % de disolvente nafta ligero.

Tabla 1

Ensayo	No de acuerdo con la invención		De acuerdo con la invención								
	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	1.11
Resina fenólica	53,0	48,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	48,0	48,0	48,0	48,0
Isoforona	7,8	8,6	6,9	6,1	5,3	6,9	6,1	7,8	6,9	7,8	6,9
Disolvente nafta ligero	20,0	21,0	17,8	15,7	13,5	17,8	15,7	20,0	17,8	20,0	17,8
Ablandador de ftalato	15,7	17,4	14,0	12,3	10,6	14,0	12,3	15,7	14,0	15,7	14,0
Éster butílico del ácido graso de tall-oil	3,0	4,5	2,7	2,4	2,1	2,7	2,4	3,0	2,7	3,0	2,7
Silano	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Poliol CTF <sup>a)</sup>	-	-	5,0	10,0	15,0	-	-	5,0	10,0	-	-
Poliol TD <sup>b)</sup>	-	-	-	-	-	5,0	10,0	-	-	5,0	10,0

a) Polioli CTF, 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxano (Perstorp Specialty Chemicals AB)

b) Polioli TD, mezcla de poliol que contiene 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxano (Perstorp Specialty Chemicals AB)

3. Fabricación de barras de prueba y determinación de las resistencias a la flexión en el procedimiento de *cold-box* de poliuretano

5 A 100 partes en peso de arena de cuarzo H 32 (empresa Quarzwerke Frechen) se añadieron de manera sucesiva respectivamente el 0,8 % en peso de las soluciones de resina fenólica indicadas en la tabla 1 y el componente poliisocianato (parte 2) y se mezclaron intensamente en una mezcladora de laboratorio (empresa Vogel y Schemmann AG). Después de haber mezclado la mezcla durante 2 minutos se transfirieron las mezclas de material a moldear al recipiente de almacenamiento de una moldeadora neumática de machos (empresa Röperwerke Gießereimaschinen GmbH) y se introdujeron por medio de aire comprimido (4 bar) en la herramienta de moldeo. Los  
10 cuerpos moldeados se curaron mediante gasificación con 1 ml de trietilamina (2 s, 2 bar de presión, después 10 s lavado con aire). Como probetas se fabricaron barras de prueba en forma de paralelepípedo con las dimensiones 220 mm x 22,36 mm x 22,36 mm, las denominadas barras de prueba de Georg-Fischer. Para la determinación de las resistencias a la flexión se introdujeron las barras de prueba en un aparato de prueba de resistencia de Georg-Fischer, equipado con un dispositivo de flexión de tres puntos (empresa Simpson Technologies GmbH) y se midió la  
15 fuerza que conducía a la rotura de las barras de prueba. En la tabla 2 están enumeradas las resistencias a la flexión.

Tabla 2

Resistencias [N/cm <sup>2</sup> ]	No de acuerdo con la invención		De acuerdo con la invención								
	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	1.11
Ensayo inmed.	180	115	210	205	200	215	200	160	180	160	180
0,5 h	400	330	440	410	410	440	410	380	410	410	420
1 h	420	380	460	450	420	460	440	430	490	430	430
2 h	450	390	470	460	460	465	460	435	490	430	430
24 h	540	470	590	580	560						

20 De la tabla 2 se distingue que el uso de formales cíclicos aumenta las resistencias. El aumento relativo de la resistencia es especialmente alto en formulaciones con un contenido reducido de resina fenólica en la parte I (véase 1.2 con respecto a 1.8 a 1.11).

4. Fabricación de las barras de prueba y determinación de las resistencias a la flexión en el procedimiento *no-bake* de poliuretano

25 Los componentes polioliol enumerados en la tabla 1 pueden curarse también según el procedimiento *no-bake* de poliuretano. Este procedimiento se diferencia del procedimiento de *cold-box* debido a que el curado de las mezclas de material a moldear no se catalizó mediante gasificación con una amina volátil, sino mediante la adición de un catalizador líquido. Éste puede disolverse por ejemplo previamente en el componente polioliol o puede añadirse a la  
30 mezcla de material a moldear durante el proceso de mezclado. La conformación se realiza por regla general también no con ayuda de moldeadoras neumáticas de machos, sino mediante llenado sencillo de las herramientas de moldeo con compactación posterior manualmente o mediante agitación. Como ejemplos para el procedimiento *no-bake* de poliuretano se recurrieron a los componentes polioliol 1.1, 1.3 y 1.8, a los que se añadieron respectivamente antes de la preparación de material a moldear el 0,8 % en peso de 4-fenilpropilpiridina.

35 En la tabla 3 están enumerados los valores encontrados con las mezclas mencionadas.

Tabla 3

	No de acuerdo con la invención	De acuerdo con la invención	
Ensayo	1.1	1.3	1.8
tiempo de procesamiento [min.] <sup>a)</sup>	3	5	5
tiempo de separación [min.] <sup>b)</sup>	7	8	7
resistencias [N/cm <sup>2</sup> ]			
0,5 h	230	230	215
1 h	295	275	280
2 h	330	325	325
24 h	420	460	400
a) tiempo disponible para la compactación de la mezcla de material a moldear			
b) tiempo tras el cual se estabiliza el núcleo de modo que éste pueda sacarse de la herramienta de moldeo			

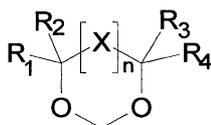
40 En el procedimiento *no-bake* de poliuretano se muestra que el formal cíclico con mantenimiento de las buenas resistencias alarga los tiempos de procesamiento, no modificándose los tiempos de separación o sólo de manera

insignificante. Esto es favorable en muchos casos, dado que en la fabricación de moldes y núcleos grandes está a disposición más tiempo para compactar bien las mezclas de material a moldear.

**REIVINDICACIONES**

1. Aglutinante para mezclas de material a moldear que contiene

- 5 (A) al menos un componente de resina fenólica como componente de poliol que presenta una resina fenólica, en donde la resina fenólica puede obtenerse a partir de la reacción de un compuesto de fenol y de un compuesto de aldehído,  
 (B) al menos un componente de isocianato que presenta al menos un poliisocianato con al menos dos grupos NCO por molécula y  
 10 (C) al menos un componente disolvente que presenta un formal cíclico, eventualmente también como parte de los componentes (A) y/o (B), además de dado el caso otro disolvente, presentando el formal cíclico la siguiente fórmula:



15 en la que

X es -C(R<sub>5</sub>)(R<sub>6</sub>)- o -R<sub>7</sub>-O-R<sub>8</sub>-  
 n representa de 0 a 4 y

20 R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> independientemente entre sí representan H o un grupo hidrocarburo, en particular grupo alquilo, con 1 a 6 átomos de C, pudiendo contener el grupo hidrocarburo uno o varios grupos éter y/o uno o varios grupos éster y/o pudiendo estar sustituido con grupo(s) carbonilo y/o grupos OH, y  
 R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> independientemente entre sí representan un grupo metileno, etileno o propileno,

25 o se selecciona de 1,4-butanodiolformal, glicerolformal, etilenglicolformal, propilenglicolformal o 1,2-butanodiolformal.

2. Aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el formal cíclico se selecciona de uno o varios miembros del siguiente grupo:

30 1,3-butanodiolformal, 1,4-butanodiolformal, glicerolformal y 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxano.

3. Aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el formal cíclico es 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxano.

4. Aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el poliisocianato es un poliisocianato aromático.

5. Aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el poliisocianato es polimetilenoipolifenilpoliisocianato.

6. Aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina fenólica puede obtenerse mediante reacción de un compuesto de fenol con un compuesto de aldehído en medio débilmente ácido usando catalizadores de metal de transición, en particular catalizadores de cinc.

7. Aglutinante de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el catalizador es un compuesto de cinc, en particular acetato de cinc dihidratado.

8. Aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina fenólica es una resina de benciléter.

9. Aglutinante de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 6, en el que el compuesto de fenol se selecciona de uno o varios miembros del siguiente grupo: fenol, o-cresol, p-cresol, bisfenol A o cardanol.

10. Aglutinante de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 6, en el que el compuesto de aldehído es un aldehído de fórmula:



en la que R representa un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo con preferentemente 1 a 8, de manera especialmente preferente 1 a 3, átomos de carbono.

11. Aglutinante de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, en el que los componentes están contenidos tal como sigue en el aglutinante:

(A) del 15 % al 35 % en peso, en particular del 20 % al 30 % en peso, de resina fenólica,

## ES 2 532 769 T3

- (B) del 25 % al 45 % en peso, en particular del 35 % al 45 % en peso, de poliisocianato y  
(C) del 20 % al 60 % en peso, en particular del 25 % al 45 % en peso, de disolvente.

- 5 12. Aglutinante de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, en el que todo el aglutinante contiene formales cíclicos en el 0,25 % al 20 % en peso, preferentemente en el 0,5 % al 15 % en peso y en particular preferentemente en el 1 % al 10 % en peso.
- 10 13. Aglutinante de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, en el que como componente disolvente se usan además de acetales cíclicos hidrocarburos aromáticos, ésteres, cetonas y/o plastificantes.
- 15 14. Mezcla de material a moldear que contiene el aglutinante de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores y un material a moldear resistente al fuego, en la que el material a moldear contiene o está compuesto de dióxido de silicio, por ejemplo en forma de arena de cuarzo, de zirconio o de mineral de cromo, olivino, chamota, bauxita, esferas huecas de silicato de aluminio, perlas de vidrio, granulado de vidrio y/o materiales base a moldear cerámicos sintéticos.
- 20 15. Procedimiento para la fabricación de una pieza moldeada por fundición o de un núcleo, que comprende al menos las etapas
- 25 (a) mezclar materiales resistentes al fuego con el aglutinante de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 13 en una cantidad del 0,2 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,3 % al 4 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,4 % al 3 % en peso, con respecto a la cantidad de los materiales resistentes al fuego, para la obtención de una mezcla de fundición;  
(b) introducir la mezcla de fundición en una herramienta de moldeo;  
(c) curar la mezcla de fundición en la herramienta de moldeo para obtener una forma autoportante; y  
(d) separar a continuación de la herramienta la pieza moldeada por fundición curada y eventualmente curar adicionalmente, de manera que se obtiene una pieza moldeada por fundición curada, sólida.
- 30 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que para el curado se usa dimetiletilamina, dimetil-n-propilamina, dimetilisopropilamina, dimetil-n-butilamina, trietilamina y/o trimetilamina, en cada caso en forma de gas o como aerosol.
17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que para el curado se usa un catalizador líquido, por ejemplo fenilpropilpiridina.