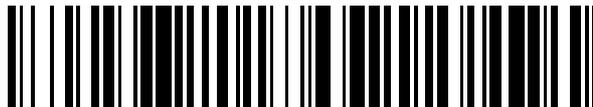


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 926**

51 Int. Cl.:

C08K 3/36 (2006.01)

C08G 8/28 (2006.01)

B22C 1/22 (2006.01)

C08G 18/54 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2011 E 11855250 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015 EP 2640764**

54 Título: **Aglutinante a base de poliuretano para la fabricación de núcleos y moldes de fundición usando isocianatos que contienen un grupo uretonimina y/o un grupo carbodiimida, una mezcla de material a moldear que contiene el aglutinante y un procedimiento usando el aglutinante**

30 Prioridad:

18.11.2010 DE 102010051567

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.07.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CORNELISSEN, CARSTEN;
KOCH, DIETHER y
PRIEBE, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 539 926 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

5 Aglutinante a base de poliuretano para la fabricación de núcleos y moldes de fundición usando isocianatos que contienen un grupo uretonimina y/o un grupo carbodiimida, una mezcla de material a moldear que contiene el aglutinante y un procedimiento usando el aglutinante

10 La presente invención se refiere a un aglutinante a base de poliuretano usando isocianatos que contienen grupos uretonimina y/o carbodiimida 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.

15 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 poliol está compuesto de un poliol con al menos dos grupos OH por molécula, el componente isocianato está compuesto de un di-/poliisocianato con al menos dos grupos NCO por molécula. El curado del aglutinante se realiza con ayuda de catalizadores básicos. Pueden añadirse bases líquidas al 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-aglutinante (documento US 3.409.579).

25 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.

30 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 aglutinantes una elevada estabilidad térmica.

35 Como disolventes para el componente poliol 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 isocianatos por el contrario se disuelven o se absorben preferentemente en hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición.

40 En el documento US 6.883.587 B2 se describen aglutinantes que contienen carbodiimidias monoméricas en el componente isocianato. Éstas se usan para la mejora de la estabilidad frente a incendios. Las carbodiimidias monoméricas tienen la estructura $R^1-N=C=N-R^2$, en la que R^1 y R^2 respectivamente representan hidrógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, aralquilo o arilo sustituido con naftil-alquilo.

45 Existe un gran interés en reducir las emisiones durante la fabricación de núcleos, el almacenamiento de núcleos y durante la fundición. No sólo en beneficio de la protección medioambiental y del trabajo, también para elevar la disponibilidad mecánica, por ejemplo en la fundición en coquilla, mediante formación de condensado reducida y con ello intervalos de purificación alargados. Para la reducción de cargas de emisión durante la fabricación de núcleos/moldes, el secado de núcleos-moldes y la fundición de moldes y núcleos es deseable reducir la cantidad de material que puede pirolizarse, es decir del aglutinante aplicado, sin embargo a pesar de ello mantener las propiedades necesarias.

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

55 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 emisiones más bajas (condensados).

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

65 El objeto de la invención es un aglutinante para mezclas de material a moldear que presenta

(A) uno o varios compuestos de polioliol con al menos 2 grupos hidroxilo por molécula que contienen o están constituidos por al menos una resina fenólica como compuesto de polioliol y

(B) uno o varios compuestos de isocianato con al menos 2 grupos isocianato por molécula que contienen al menos un compuesto de isocianato con al menos 2 grupos isocianato por molécula, que presentan en gran medida por molécula al menos un grupo uretonimina o al menos un grupo carbodiimida o los dos.

Sorprendentemente se encontró que el uso de isocianatos con grupo(s) uretonimina y/o carbodiimida reduce claramente la formación de condensado. Esto se muestra tanto en formulaciones de isocianato que contienen disolvente como en formulaciones de isocianato libres de disolvente.

El aglutinante se usa preferentemente en forma de un sistema de dos o varios componentes, que presenta al menos

(a) un componente polioliol, que esencialmente está libre de compuestos de isocianato, que contiene el (los) compuesto(s) de polioliol (A) y

(b) un componente isocianato, que esencialmente está libre de compuestos de polioliol, que contiene el (los) compuesto(s) de isocianato (B).

Además, la invención se refiere a mezclas de material a moldear, que comprenden materiales base a moldear resistentes al fuego y 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, del aglutinante de acuerdo con la invención, con respecto al peso de los materiales base a moldear resistentes al fuego. Como materiales base a moldear 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 "Carboaccuast". Son igualmente posibles mezclas de los materiales resistentes al fuego mencionados. Los materiales base a moldear resistentes al fuego se usan en particular en forma de polvos que pueden fluir.

La invención se refiere igualmente a un procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado curado como pieza moldeada por fundición o núcleo que comprende

(a) mezclar materiales base a moldear resistentes al fuego con el aglutinante de acuerdo con la invención en una cantidad de unión del 0,2 % al 5 % en peso de aglutinante, 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 materiales base a moldear resistentes al fuego como mezcla de material a moldear;

(b) introducir la mezcla de material a moldear obtenida en la etapa (a) en una herramienta de moldeo;

(c) curar la mezcla de material a moldear en la herramienta de moldeo, dado el caso con adición de un catalizador, para obtener un molde autoportante; y

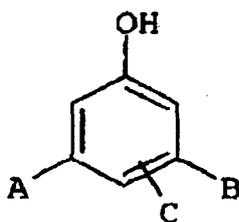
(iv) separar a continuación el molde curado de la herramienta y dado el caso curar posteriormente, de manera que se obtiene una pieza moldeada por fundición dura, sólida, curada.

El componente polioliol presenta en particular resinas de fenol-aldehído o está constituido por éstas, 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 polivalentes y/o sustituidos y/o condensados para la preparación del componente polioliol.

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



para la preparación de las resinas fenólicas, 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 de las resinas fenólicas 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 (componente polioli) se selecciona de modo que sea posible una reticulación con el componente isocianato. Para la construcción de una red son necesarias resinas fenólicas que comprendan moléculas con al menos dos grupos hidroxilo (en particular más de dos) en la molécula.

Las resinas fenólicas especialmente adecuadas se conocen por la denominación novolacas "orto-orto" o "alto-orto" o resinas de benciléter. Estas 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 fenólicas 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 del 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 viscosidad suficientemente baja. Éste es necesario entre otras cosas para obtener una reticulación uniforme del material a moldear resistente al fuego y su capacidad de flujo.

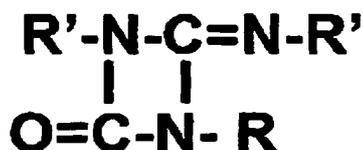
El componente poliisocianato de acuerdo con la invención del aglutinante comprende

- al menos un isocianato alifático, cicloalifático o aromático, con una funcionalidad de al menos 2,0, que al menos contiene un grupo uretonimina y/o grupo carbodiimida,
- adicionalmente de manera facultativa uno o varios compuestos de poliisocianato alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, preferentemente con 2 a 5 grupos isocianato, que están libres de grupos uretonimina y carbodiimida y
- de manera facultativa disolvente.

Los poliisocianatos adecuados comprenden poliisocianatos alifáticos, tales como por ejemplo hexametildiiisocianato, poliisocianatos alicíclicos tales como por ejemplo 4,4'-d ciclohexil-metanodiiisocianato y derivados de dimetilo de los mismos. Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados son tolueno-2,4-diiisocianato, tolueno-2,6-diiisocianato, 1,5-naftalenodiiisocianato, trifenilmetanotriisocianato, xililendiiisocianato y derivados de metilo de los mismos, así como polimetilendipolifeniliiisocianatos.

En particular se prefieren poliisocianatos con grupos aromáticos, prefiriéndose especialmente polimetilendipolifeniliiisocianatos tal como por ejemplo el 4,4'-difenilmetanodiiisocianato técnico, es decir 4,4'-difenilmetanodiiisocianato con una proporción de isómeros (por ejemplo 2,4) y homólogos superiores.

Los isocianatos que contienen uretonimina y/o modificados con carbodiimida usados de acuerdo con la invención pueden obtenerse por ejemplo mediante una reacción catalítica de grupos isocianato para dar un grupo carbodiimida. Éste puede reaccionar posteriormente con otros grupos isocianato (parcialmente) para obtener un grupo uretonimina. Para ello se hacen reaccionar por ejemplo dos diisocianatos para dar una carbodiimida con dos grupos isocianato. Con el acercamiento de otro diisocianato se forma un grupo uretonimina.



Los isocianatos modificados adecuados son 4,4'-difenilmetanodiiisocianatos modificados con uretonimina y/o carbodiimida. Sin embargo son adecuados también otros isocianatos. Los productos comerciales típicos son Lupranat MM 103, empresa BASF Polyurethans (4,4'-difenilmetanodiiisocianato modificado con carbodiimida) o Suprasec 4102 empresa Huntsmann (MDI modificado con uretonimina). Estos contienen del 10 % al 35 % en peso de compuestos de isocianato modificados con uretonimina y/o carbodiimida.

Mediante la incorporación del grupo uretonimina y/o carbodiimida se reduce/mejora también la estabilidad en frío.

El componente isocianato puede contener del 0,2 % al 35 % en peso, preferentemente entre el 2 % y el 35 % en peso, de compuestos de isocianato modificados con uretonimina y/o carbodiimida. Según una configuración es, por consiguiente, objeto de la invención una composición de diisocianato o poliisocianato como componente isocianato, del cual respectivamente un grupo NCO se ha transformado mediante reacción de dos moléculas de diisocianato o poliisocianato en un grupo carbodiimida y/o los grupos carbodiimida por su parte se han transformado mediante reacción con un grupo isocianato de otra molécula de diisocianato o poliisocianato en un grupo uretonimina. Los productos de reacción por su parte presentan, sin embargo, por molécula aún al menos dos grupos isocianato que no han reaccionado, en el caso del grupo uretonimina en particular al menos tres grupos isocianato que no han reaccionado. La composición de diisocianato o poliisocianato es en particular un difenilmetanodiiisocianato modificado correspondientemente.

Preferentemente se usan los isocianatos modificados en un componente isocianato con menos del 40 % en peso de disolvente, preferentemente con menos del 20 % en peso de disolvente, en particular menos del 10 % en peso de disolvente o incluso nada de disolvente. Sin embargo también son posibles aplicaciones con cantidad de disolvente más alta.

En general se usan del 10 % al 500 % en peso de componente isocianato, con respecto al peso del componente polioliol, preferentemente del 45 % al 300 % en peso.

Preferentemente se usan los compuestos de isocianato, que comprenden los isocianatos modificados, en una cantidad que asciende el número de los grupos isocianato del 80 % al 120 %, con respecto al número de los grupos hidroxilo libres de la resina.

Como disolvente para el compuesto de polioliol, en particular la 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 dimetílicos 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 definieron anteriormente y los restos respectivamente se seleccionan independientemente entre sí (por ejemplo dipropilenglicoldimetiléter).

5 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 alquileno pueden estar respectivamente ramificados o no ramificados.

10 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.

15 Para mejorar la flexibilidad de los moldes o núcleos pueden usarse además plastificantes. Para no salirse ya antes del moldeado de la mezcla de material a moldear o del núcleo se usan compuestos poco volátiles que tienen por regla general un punto de ebullición > 250 °C a 25 °C. Como plastificantes pueden usarse por ejemplo ftalatos (véase el documento US 3.905.934), citratos, adipatos, trimelitatos, azelatos, ácidos dicarboxílicos y sus ésteres. También los ésteres de ácidos grasos pueden tener propiedades plastificantes.

20 Además de las partes constituyentes ya mencionadas los aglutinantes 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.

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

30 Para la preparación de la mezcla de material a moldear pueden combinarse en primer lugar los componentes del 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.

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

- 40
- 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.

45 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-alkilpiridinas, 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 dado el caso 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 polioli, en el intervalo del 0,1 % al 15 % en peso.

55 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.

60 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 especial 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.

5 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, una estabilidad frente a la humedad mejorada, un bajo desarrollo de humo espeso así como una baja formación de condensado 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 de ensayo

15 A 100 partes en peso de arena de cuarzo H 32 (empresa Quarzwerke Frechen) se añadieron de manera sucesiva respectivamente el 0,6 % en peso de Avecure AL 301 (producto comercial de la empresa Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH) y el componente isocianato (parte 2) y se mezclaron intensamente en una mezcladora de laboratorio (empresa Vogel y Schemmann AG) durante 2 minutos. A continuación 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 cuerpos moldeados se curaron mediante gasificación con 1 ml de trietilamina (2 s, 2 bar de presión, después 10 s lavado con aire).

20 Se prepararon las siguientes disoluciones de poliisocianato (MDI polimérico) (respectivamente en proporciones en peso o porcentajes en peso):

25

Tabla 1
no de acuerdo con la invención

Parte 2:	V1	V2
PMDI	80	100
disolvente nafta ligero	20	

de acuerdo con la invención

	E1	E2
Lupranat MM 103	100	
Suprasec 4102		100

	E3	E4	E5	E6
Suprasec 4102	80	60	40	20
Disolvente nafta ligero	20	20	20	20
PMDI		20	40	60

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

35 Como probetas se fabrican 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 fuerza que conducía a la rotura de las barras de prueba.

Procedimiento Cogas: con el aparato de Cogas se simula la colada de un núcleo de fundición con medición de la cantidad producida de condensado y gas durante el proceso de fundición con aluminio líquido.

40 Durante el proceso de fundición de núcleos de arena que están unidos con aglutinantes orgánicos se carga térmicamente el aglutinante con aluminio líquido (intervalo de temperatura de aproximadamente 720 °C), separándose por evaporación sus partes constituyentes (por ejemplo disolventes muy volátiles) o craqueándose (por ejemplo disolventes poco volátiles y partes constituyentes de resina). Con la instalación de Cogas se simula un proceso de fundición de aluminio de este tipo en condiciones normalizadas y se recogen los condensados producidos en los primeros 5 minutos tras la inmersión en una trampa de carbón.

45 En las siguientes tablas están enumeradas las resistencias a la flexión y las cantidades de condensado tras el procedimiento Cogas:

Tabla 2

Cantidad de adición de parte 2: resistencias N/cm ²	no de acuerdo con la invención		
	0,60 % de V1	0,60 % de V2	0,48 % de V2
inmediatamente 10"	180	150	130
inmediatamente 30"	210	190	175
0,5 h	330	335	270
1 h	340	360	295
2 h	340	370	275
24 h	390	355	275
formación de condensado (mg/100 g de núcleo)	488	508	463
Ejemplo	1	2	3

Tabla 3

Cantidad de adición de parte 2: resistencias N/cm ²	de acuerdo con la invención				
	0,55 % de E1	0,50 % de E1	0,45 % de E1	0,40 % de E1	0,35 % de E1
inmediatamente 10"	145	165	175	180	185
inmediatamente 30"	220	225	235	235	235
0,5 h	415	385	350	320	285
1 h	425	390	365	345	290
2 h	430	405	380	365	305
24 h	445	425	405	375	335
Ejemplo	4	5	6	7	8

5

Tabla 4

Cantidad de adición de parte 2: resistencias N/cm ²	de acuerdo con la invención			
	0,60 % de E1	0,60 % de E2	0,48 % de E1	0,48 % de E2
inmediatamente 10"	125	115	180	175
inmediatamente 30"	215	175	230	250
0,5 h	430	380	325	365
1 h	455	425	350	320
2 h	505	435	345	360
24 h	450	480	400	380
formación de condensado (mg/100 g de núcleo)	460	367	432	329
Ejemplo	9	10	11	12

Tabla 5

Cantidad de adición de parte 2: resistencias N/cm ²	de acuerdo con la invención			
	0,60 % de E3	0,60 % de E4	0,60 % de E5	0,60 % de E6
inmediatamente 10"	190	180	190	180
inmediatamente 30"	220	220	230	220
0,5 h	340	350	350	330
1 h	360	350	360	350
2 h	380	360	380	370
24 h	450	450	480	450
formación de condensado (mg/100 g de núcleo)	375	399	415	438
Ejemplo	13	14	15	16

Los ejemplos 1 a 3 muestran el desarrollo de la resistencia de núcleos que se fabricaron con una parte 2 que está compuesta únicamente de MDI. Con cantidad de adición creciente de la parte 2 se elevan de acuerdo con lo esperado las resistencias finales. Sorprendentemente se elevan sin embargo las resistencias iniciales (ejemplos 4 a 8) con cantidad de adición decreciente del isocianato modificado con uretonimina y/o carbodiimida.

5 Los ejemplos 1 a 3 y 9 a 12 muestran la comparación directa entre MDI modificado con uretonimina y MDI no modificado con uretonimina. En este caso se muestra que el intercambio de la parte 2 que contiene disolvente por la misma cantidad de MDI modificado con uretonimina y/o carbodiimida (ejemplos 1, 9 y 10) conduce únicamente en caso de las resistencias iniciales a un peor resultado. Las resistencias finales están claramente mejoradas y se reduce la cantidad de condensado producida en el Cogas. El mismo concepto resulta también en la comparación usando MDI libre de disolvente, no modificado como parte 2 y MDI modificado (ejemplos 2, 9 y 10).

10 Si como parte 2 se usa únicamente la cantidad de MDI, que está presente también ya en la parte 2 que contiene disolvente, se muestra que el MDI modificado con carbodiimida y/o uretonimina tiene claras ventajas (ejemplo 3, 11 y 12). El perfil de resistencia es claramente más alto y la formación de condensado muestra una clara reducción usando el MDI modificado con uretonimina y/o carbodiimida.

15 La comparación de una mezcla convencional con parte 2 que contiene disolvente y el MDI modificado con uretonimina y/o carbodiimida adaptado cuantitativamente (ejemplos 1, 11 y 12) muestra claramente las ventajas del último sistema:

- perfil de resistencia comparable con adición de aglutinante reducida
- formación de condensado claramente reducida (hasta el 30 %).

20 Para las mezclas cuyo resultado está mostrado en la tabla 5 se diluyó un isocianato modificado con carbodiimida y/o uretonimina con el 20 % de disolvente (E3) y entonces se substituyó gradualmente por 4,4'-MDI técnico (E4-E6). A este respecto puede observarse cómo disminuye la cantidad de condensado producida desde el ejemplo 13 hasta el ejemplo 16, mientras que casi se igualan las propiedades de resistencia.

REIVINDICACIONES

1. Aglutinante para mezclas de material a moldear que presenta

- 5 (A) uno o varios compuestos de poliol con al menos 2 grupos hidroxilo por molécula que contienen al menos una resina fenólica como compuesto de poliol y
 (B) uno o varios compuestos de isocianato con al menos 2 grupos isocianato por molécula que contienen al menos un compuesto de isocianato con al menos 2 grupos isocianato por molécula, que presentan además por molécula al menos un grupo uretonimina y/oun grupo carbodiimida.

10 2. Aglutinante según la reivindicación 1 en forma de un sistema de dos o varios componentes, que presenta

- (a) un componente poliol, que está libre de compuestos de isocianato, que contiene el (los) compuesto(s) de poliol (A) y
 15 (b) un componente isocianato, que está libre de compuestos de poliol, que contiene el (los) compuesto(s) de isocianato.

20 3. Aglutinante según las reivindicaciones 1 o 2, que contiene como parte constituyente adicional disolventes, plastificantes y/o aditivos.

4. Aglutinante según las reivindicaciones 2 o 3, en el que al menos uno de los componentes (a) y/o (b) contiene un disolvente, en particular al menos el componente poliol (a) e independientemente de esto el componente isocianato (b) contiene hasta el 40 % en peso de disolvente, en particular hasta el 20 % en peso de disolvente o incluso no contiene disolvente.

25 5. Aglutinante según al menos una de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el componente isocianato (b) contiene al menos:

- 30 más del 1,0 % en peso, preferentemente del 2 % al 35 % en peso, de compuestos de isocianato con al menos 2 grupos isocianato por molécula, que presentan en gran medida por molécula al menos un grupo uretonimina y/o un grupo carbodiimida.

35 6. Aglutinante según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que contiene además uno o varios compuestos isocianato con más de 2 grupos isocianato hasta 5 grupos isocianato que están libres de grupos uretonimina y/o de grupo carbodiimida.

7. Aglutinante según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que los compuestos de isocianato (B) contienen diisocianatos o poliisocianatos aromáticos.

40 8. Aglutinante según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina fenólica puede obtenerse mediante reacción de un compuesto fenólico con un compuesto de aldehído en medio ácido usando catalizadores de metales de transición, en particular catalizadores de cinc, en particular preferentemente acetato de cinc dihidratado.

45 9. Aglutinante según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina fenólica es una resina de benciléter.

10. Aglutinante según la reivindicación 8, en el que independientemente entre sí

- 50 - el compuesto fenólico se selecciona de uno o varios miembros del siguiente grupo: fenol, o-cresol, p-cresol, bisfenol-A o cardanol y/o
 - el compuesto de aldehído es un aldehído de fórmula:



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

11. Aglutinante según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que contiene con respecto al aglutinante:

- 60 del 8 % al 70 % en peso, en particular del 10 % al 62 % en peso, de compuestos de poliol, en particular resina fenólica, o sus productos de reacción,
 del 13 % al 78 % en peso, en particular del 17 % al 70 % en peso, de compuestos de isocianato, o sus productos de reacción y
 del 2 % al 57 % en peso, en particular del 3 % al 53 % en peso, de disolvente.

65

12. Aglutinante según la reivindicación 2, en el que los componentes (a) y (b) están contenidos en el aglutinante en la proporción en peso de 0,8 a 1,2 con respecto a de 1,2 a 0,8.
- 5 13. Mezcla de material a moldear que contiene como aglutinante
- (A) uno o varios compuestos de poliol con al menos 2 grupos hidroxilo por molécula y
(B) uno o varios compuestos de isocianato con al menos 2 grupos isocianato por molécula que contienen al
10 menos un compuesto de isocianato con al menos 2 grupos isocianato por molécula, que presentan en gran medida por molécula al menos un grupo uretonimina y/o un grupo carbodiimida y
(C) materiales base a moldear resistentes al fuego.
14. Mezcla de material a moldear según la reivindicación 13, en la que el aglutinante además **está caracterizado por** las reivindicaciones 1 a 12.
- 15 15. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado como pieza moldeada por fundición o como núcleo, que comprende
- (I) mezclar materiales base a moldear resistentes al fuego con un aglutinante que contiene
- 20 (A) uno o varios compuestos de poliol con al menos 2 grupos hidroxilo por molécula y
(B) uno o varios compuestos de isocianato con al menos 2 grupos isocianato por molécula que contienen al menos un compuesto de isocianato con al menos 2 grupos isocianato por molécula, que presentan en gran medida por molécula al menos un grupo uretonimina y/o un grupo carbodiimida en una cantidad de unión del
25 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 materiales base a moldear resistentes al fuego, para la obtención de una mezcla de material a moldear;
- (ii) introducir la mezcla de material a moldear o sus partes constituyentes en una herramienta de moldeo;
(III) curar la mezcla de material a moldear en la herramienta de moldeo para obtener un molde autoportante; y
30 (IV) separar a continuación el molde curado de la herramienta y dado el caso curar posteriormente, de manera que se obtiene un cuerpo moldeado curado.
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, trimetilamina o una mezcla de las aminas mencionadas anteriormente, en cada caso en forma de gas o como aerosol o para el curado se usa un catalizador líquido, en particular fenilpropilpiridina.
- 35 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el aglutinante además **está caracterizado por** una de las reivindicaciones 1 a 12.