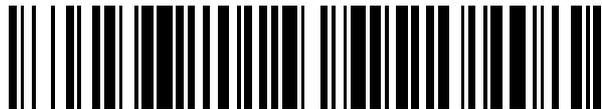


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 730**

51 Int. Cl.:

B22C 3/00 (2006.01)

B22C 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2009 PCT/EP2009/056433**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2009 WO09144241**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2009 E 09753896 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2274122**

54 Título: **Masa de recubrimiento adsorbente del olor y de sustancias nocivas para la colada de metal en caja**

30 Prioridad:

27.05.2008 DE 102008025311

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

16.11.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KLOSKOWSKI, MICHAEL;
GIENIEC, ANTONI y
STÖTZEL, REINHARD**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 589 730 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

Masa de recubrimiento adsorbente del olor y de sustancias nocivas para la colada de metal en caja

5 La invención se refiere a un molde de fundición para la colada de metal, a un procedimiento para la producción de un molde de fundición y al uso del molde de fundición.

10 La mayoría de los productos de la industria del hierro y del acero así como de la industria de los metales no ferrosos son sometidos a procesos de colada para la primera conformación. A este respecto los materiales líquidos fundidos, metales ferrosos o metales no ferrosos se transforman en objetos geoméricamente determinados con determinadas propiedades de pieza de trabajo. Para la conformación de las piezas de colada deben producirse en primer lugar, moldes de fundición en parte muy complicados para alojar la masa fundida. Los moldes de fundición para la producción de cuerpos de metal se componen de los denominados núcleos y moldes. El molde de fundición representa esencialmente un molde negativo de la pieza de fundición que va a producirse, sirviendo los núcleos para formar espacios huecos en el interior de la pieza de colada, mientras que los moldes representan la delimitación exterior. A este respecto los núcleos y los moldes están sometidos a diferentes requisitos. En el caso de los moldes está disponible una superficie relativamente grande, para eliminar los gases que se forman durante la colada por el efecto del metal caliente. En el caso de núcleos estos presentan en la mayoría de los casos solo una superficie muy reducida, a través de la que se pueden eliminar los gases. En el caso de una formación de gases muy fuerte existe el peligro de que el gas del núcleo llegue al metal líquido y allí conduce a la formación de fallos de colada. Frecuentemente los espacios huecos interiores se forman por núcleos que se sujetan mediante aglutinantes del tipo Cold-Box, es decir un aglutinante a base de poliuretanos, mientras que el contorno exterior de la pieza de colada se produce mediante moldes más baratos, como un molde de arena verde, un molde unido con resina de furano o fenólica o mediante una coquilla de acero.

25 Los moldes de fundición consisten en un material refractario, por ejemplo arena de cuarzo, cuyos granos después de desmoldar la pieza de colada se unen mediante un aglutinante adecuado, para garantizar una solidez mecánica suficiente del molde de fundición. Para la producción de moldes de fundición se utiliza un material de moldeo refractario, el cual se combina con un aglutinante adecuado. La mezcla de material de moldeo obtenida a partir del material de moldeo y el aglutinante se encuentra preferentemente en una forma fluida, de tal modo que llena un molde hueco adecuado y allí puede ser compactada. Mediante el aglutinante se obtiene una cohesión sólida entre las partículas del material de moldeo, de modo que el molde de fundición adquiere la estabilidad mecánica necesaria.

35 Para la producción de los moldes de fundición pueden utilizarse aglutinantes orgánicos como también inorgánicos, cuyo endurecimiento puede realizarse mediante procedimientos fríos o calientes. Como procedimiento frío se designa a este respecto procedimientos que se llevan a cabo en esencial a la temperatura ambiente sin calentar la mezcla de material de moldeo. El endurecimiento se realiza a este respecto en la mayoría de los casos mediante una reacción química, que por ejemplo puede iniciarse porque un catalizador gaseoso se conduce a través de la mezcla de material de moldeo que va a endurecerse, o a la mezcla de material de moldeo se le agrega un catalizador líquido. En el caso de procedimientos en caliente la mezcla de material de moldeo después del moldeado se calienta a una temperatura suficientemente elevada, para por ejemplo eliminar el disolvente contenido en el aglutinante, o para iniciar una reacción química mediante la que el aglutinante se endurece mediante reticulación.

45 Actualmente para la producción de moldes de fundición se utilizan varios aglutinantes orgánicos, como por ejemplo aglutinantes de poliuretano, resina de furano o epoxi-acrilato, donde el endurecimiento del aglutinante se realiza mediante la adición de un catalizador.

50 La elección del aglutinante adecuado se dirige de acuerdo con la forma y el tamaño de la pieza de colada que se va a producir, las condiciones de producción así como el material, que se utilizan para la fundición. Así en el caso de la producción de piezas de fundición pequeñas, que se producen en un gran número, frecuentemente se utilizan aglutinantes de poliuretano, ya que hacen posible cadencias rápidas y con esto también una producción en serie.

55 Los procedimientos en los que el endurecimiento de la mezcla de material de moldeo mediante calor o mediante la adición posterior de un catalizador, tienen la ventaja de que para la producción de la mezcla de material de moldeo no existen restricciones especiales de tiempo. La mezcla de material de moldeo puede producirse en primer lugar en mayores cantidades que se procesan en el plazo de un período de tiempo más largo, en la mayoría de los casos varias horas. El endurecimiento de la mezcla de material de moldeo se realiza solo después del conformado en donde se produce una reacción rápida. El molde de fundición puede retirarse de la herramienta de moldeo inmediatamente después del endurecimiento, de modo que pueden obtenerse cadencias cortas. No obstante, para obtener una buena solidez en el molde de fundición, el endurecimiento de la mezcla de material de moldeo dentro del molde de fundición debe tener lugar de una forma uniforme. Si el endurecimiento de la mezcla de material de moldeo debe realizarse posteriormente mediante la adición de un catalizador, entonces el molde de fundición después del moldeo debe ser gasificado con un catalizador. Para esto el catalizador gaseoso debe conducirse a través del molde de fundición. La mezcla de material de moldeo se endurece después del contacto con el catalizador

inmediatamente y puede por lo tanto extraerse rápidamente de la herramienta de moldeo. Al aumentar el tamaño del molde de fundición se dificulta introducir una cantidad suficiente de catalizador suficiente para el endurecimiento de la mezcla de material de moldeo en todas las secciones del molde de fundición. Los tiempos de gasificación se alargan pero sin embargo aun hay secciones en el molde de fundición a las cuales el catalizador gaseoso
5 difícilmente llega o no llega en absoluto. La cantidad del catalizador aumenta así al aumentar el tamaño al molde de fundición.

Dificultades similares se presentan en el proceso de endurecimiento caliente. En este caso el molde de fundición debe calentarse en todas sus secciones a una temperatura suficientemente elevada. Al aumentar el tamaño del
10 molde de fundición se prolongan por un lado los tiempos en los que el molde debe calentarse a una temperatura determinada para el endurecimiento. Solo entonces puede asegurarse que el molde de fundición también en su interior presenta la solidez requerida. Por otro lado el endurecimiento con un tamaño creciente del molde de fundición también es muy complicado en lo que a las instalaciones se refiere.

Durante la producción de moldes de fundición para piezas de colada grandes, por ejemplo bloques de motores diesel para barcos o partes grandes para máquinas, como cubos de rotores de instalaciones de energía eólica, se utilizan en la mayoría de los casos aglutinantes no horneados. En el caso del procedimiento no horneado el material de moldeo refractario se cubre en primer lugar con un catalizador A continuación se agrega el aglutinante y mediante
15 mezclado se distribuye uniformemente sobre los granos ya recubiertos con el catalizador del material refractario. La mezcla de material de moldeo puede moldearse con la forma del cuerpo de moldeo. Ya que el aglutinante y el catalizador están distribuidos uniformemente en la mezcla de material de moldeo, el endurecimiento en el caso de cuerpos grandes también tiene lugar de manera principalmente uniforme.

Durante la colada, el aglutinante endurecido debe descomponerse bajo la influencia del calor del metal líquido y la atmósfera reductora producida durante la colada, de modo que el molde de fundición pierde su solidez. El molde de fundición puede retirarse fácilmente de la pieza de colada. Es importante especialmente que los núcleos utilizados en el molde de fundición pierden su solidez, de modo que la arena que se utiliza para la producción de núcleos, puede expulsarse fácilmente de los espacios huecos del molde de fundición. Mediante la descomposición del aglutinante se libera una serie de sustancias nocivas en forma de gas, que por ejemplo deben ser atrapadas
20 mediante dispositivos de succión colocados de forma adecuada y eliminados. Las sustancias nocivas se forman por un lado mediante la descomposición de la resina y por otro lado mediante la descomposición de los componentes que se agregan al aglutinante para el endurecimiento para la modificación de sus propiedades. Así por ejemplo en el procedimiento sin horneado se descomponen los ácidos sulfónicos aromáticos utilizados como catalizador, en especial ácido p-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico y ácido xilenosulfónico y liberan además del dióxido de azufre otras sustancias nocivas aromáticas, tales como benceno, tolueno o xileno (BTX). Una parte de estos productos de descomposición permanece también en el área utilizada y puede liberarse durante su reutilización.

En particular para las sustancias nocivas aromáticas debido a su efecto cancerígeno se permiten valores MAK muy bajos (MAK = concentración máxima en el lugar de trabajo). Para el benceno el valor MAK asciende solo a 3,2
40 mg/m³, para tolueno y xileno correspondientemente 190 mg/m³ y 440 mg/m³. Esto se ha vuelto un problema en las fundiciones, ya que para respetar estos valores límite se requieren instalaciones de succión y filtros muy complicados.

La composición de la mezcla formada durante la colada es muy compleja e incluye una pluralidad de compuestos, que pueden presentar propiedades químicas muy diversas. Además de los materiales aromáticos ya mencionados en los gases de escape pueden por ejemplo también estar contenidos componentes ácidos, tales como compuestos de azufre, o componentes básicos, tales como por ejemplo aminas. Además de los componentes gaseosos en el gas de escape producido durante la colada, están contenidos también polvos que pueden ser arrastrados por el gas liberado. Estos polvos en la mayoría de los casos son muy finos y pueden igualmente ser nocivos para la salud.

Además de su efecto nocivo para la salud las sustancias gaseosas liberadas durante la colada representan un problema también debido a su fuerte olor. El sentido del olfato humano es muy sensible frente a determinados compuestos, de modo que concentraciones reducidas son suficientes para producir un olor considerado como desagradable. En la mayoría de los casos técnicamente no es posible capturar totalmente los gases de escape liberados durante la colada con una instalación de succión, de modo que es inevitable el olor en una zona de trabajo correspondiente.

El documento CN 86106521 A y el documento CN 86106485 A divulgan encolantes para las superficies interiores de un molde de fundición entre otros para minimizar la adherencia de arena sobre la superficie de piezas coladas o hacer que esta pueda retirarse de forma sencilla de la pieza colada. Los moldes de fundición así tratados llevan a
60 piezas coladas con superficies de fundición con poca rugosidad.

El documento US 1717820 A divulga agentes de separación en forma particulada para las superficies interiores de un molde de fundición.

El documento DE 1212250 B se refiere a un encolante de molde para la colada de acero, que se compone de carbono finamente distribuido suspendido en agua como constituyente principal y un aglutinante orgánico. Se indica que con el encolante es posible compensar rugosidades e irregularidades del molde de fundición y con ello generar piezas de fundición con una superficie especialmente lisa.

5 El documento WO 03/015956 A2 divulga un procedimiento para la reducción de emisiones de sustancias nocivas, en particular aquellas que se liberan en forma de productos de pirolisis a partir de cajas de colada de metal, por medio de una sustancia inflamable añadida que, siempre que no sea gaseosa, pasa a estado gaseoso con el calentamiento y al salir de las cajas de colada de metal se quema junto con las sustancias nocivas. La sustancia inflamable
10 adicional es preferentemente una cera o un aceite.

La invención se basaba en el objetivo de proporcionar un molde de fundición que durante la colada libere una menor cantidad de sustancias gaseosas perjudiciales.

15 Este objetivo se consigue con un molde de fundición con las características de la reivindicación 1 y 11. Formas de realización ventajosas son objeto de las reivindicaciones dependientes.

En el caso del molde de fundición de acuerdo con la invención, sobre superficies de salida de gas de la superficie exterior del molde de fundición al menos por secciones está dispuesta una capa de un material absorbente de
20 sustancias nocivas. La capa del material absorbente de sustancias nocivas se denomina adicionalmente también "capa absorbente".

Por superficies de salida de gas se entienden las superficies del molde de fundición, a través de las cuales pueden escapar del molde de fundición, los componentes gaseosos formados durante la colada. La superficie de salida del
25 gas puede corresponder a la superficie exterior total del molde de fundición. Pero también es posible que solo una parte de la superficie exterior del molde de fundición se utilice para la expulsión de los componentes gaseosos. Así en el caso de colada de metal en caja se utiliza una caja para formar el molde de fundición, que cubre el lado inferior así como las superficies laterales del molde de fundición. Esas superficies no están o están muy limitadamente disponibles para una expulsión de componentes gaseosos. En este caso esencialmente solo está disponible la parte
30 superior del molde de fundición para la expulsión de los componentes gaseosos.

Por una superficie exterior del molde de fundición se entienden las superficies a través de las cuales pueden salir del molde de fundición los gases de escape formados durante la colada. Esta superficie exterior es visible al observar el
35 molde de fundición desde fuera y no entra en contacto con el metal líquido durante la colada. Contrariamente con el término superficie interior se entiende por ejemplo la superficie del espacio hueco de moldeo rodeado por el molde de fundición.

Preferentemente al menos el lado superior del molde de fundición al menos por secciones está recubierto de un material absorbente de sustancias nocivas. Como lado superior del molde de fundición se designa el lado del molde
40 de fundición que durante la colada queda arriba. Durante la colada una parte principal de los gases liberados sale del molde de fundición a través de su lado superior. Ya que en el caso de un molde de fundición de acuerdo con la invención está formado un material absorbente de las sustancias nocivas, el gas atraviesa esta capa. A este respecto las sustancias nocivas, que están contenidas en el gas, son absorbidas en la capa absorbente y con esto se elimina una parte considerable de las sustancias nocivas de la corriente de gas. De hecho también sería posible
45 proveer un recubrimiento impermeable a los gases sobre secciones de la superficie exterior del molde de fundición para por ejemplo dejar que los gases de escape salgan de manera dirigida de las superficies laterales del molde de fundición.

Por absorber una sustancia nociva se entiende tanto el enlace del material nocivo en la capa absorbente como
50 también una transformación de la sustancia nociva en compuestos inocuos, en donde los compuestos inocuos no tienen que quedar ligados forzosamente en la capa absorbente sino que también pueden agregarse a la corriente de gas y eliminar el molde de fundición. Por absorber un material nocivo también se entiende en general la eliminación de un material nocivo de la corriente de gas que sale del molde de fundición durante la colada.

55 Como sustancias nocivas se consideran todas las sustancias que están contenidas en el gas liberado durante la colada y que presentan un efecto nocivo para el medio ambiente o para la salud o que tienen un olor fuerte. En especial, como sustancias nocivas se consideran aquellas sustancias para las que sirven valores límite para la contaminación en el lugar de trabajo. En especial como sustancias nocivas se consideran aquellas sustancias cuyo MAK es menor a 1 g/m^3 , preferentemente menor a 500 g/m^3 .

60 Preferentemente la capa del material absorbente de sustancias nocivas cubre toda la superficie del molde de fundición. En sí pueden también las paredes laterales del molde de fundición cubrirse con la capa de material absorbente de sustancias nocivas. El molde de fundición dependiendo de su conformación puede ser provisto en ciertas secciones por el experto con un material absorbente de sustancias nocivas. Si por ejemplo se utilizan moldes
65 de fundición de caja, en la mayoría de los casos no es necesario aplicar la capa de material absorbente de sustancias nocivas de acuerdo con la invención sobre las superficies laterales del molde de fundición, ya que las

superficies laterales están compactadas con la caja.

5 El molde de fundición en primer lugar se forma de la misma manera que los moldes de fundición ya conocidos, en los que sin embargo al menos en una sección de las superficies de salida de gas, o sea la superficie exterior, en particular preferentemente sobre la superficie del molde de fundición adicionalmente se coloca una capa de un material absorbente de sustancias nocivas, cubriendo esta capa absorbente total o parcialmente el lado superior del molde de fundición.

10 El molde de fundición consiste en una manera en sí conocida, en un material de moldeo refractario granulado, solidificado con un aglutinante. El molde de fundición puede estar conformado por moldes y núcleos y comprende un espacio hueco de moldeo que esencialmente corresponde a la forma de la pieza de colada.

15 Como aglutinantes, pueden utilizarse aglutinantes habituales para la producción de ese tipo de moldes de fundición, pudiéndose utilizar aglutinantes tanto inorgánicos como orgánicos. Un aglutinante inorgánico a modo de ejemplo es vidrio soluble. Como aglutinante orgánico pueden utilizarse por ejemplo aglutinantes de poliuretano, resina de furano o epoxi-acrilato, realizándose el endurecimiento mediante la adición de un catalizador. Pero también es posible utilizar un aglutinante orgánico, que endurece mediante otros procedimientos por ejemplo mediante calentamiento.

20 Especialmente se prefiere que el molde de fundición se solidifique con una resina de alcohol furfúrico-urea, una resina fenólica-alcohol furfúrico o una resina fenólica.

25 Como material refractario pueden utilizarse materiales refractarios habituales. Los materiales refractarios a modo de ejemplo son arena de cuarzo, arena de circonio, arena de olivina, arena de silicato de aluminio y arena de mineral de cromo o sus mezclas.

El molde de fundición puede ser tratado previamente de manera habitual, por ejemplo cubrir las superficies del espacio hueco de moldeo, que entran en contacto con el metal líquido, con un encolante. A este respecto pueden utilizarse encolantes habituales.

30 Sobre al menos una sección de la superficie de salida de gas, en especial el lado superior del molde de fundición se aplica una capa del material absorbente de sustancias nocivas. La capa puede en primer lugar presentar una conformación deseada. Así la capa puede tener una conformación homogénea. Pero también es posible que la capa esté formada por una serie de capas, pudiendo tener la capas individuales del apilamiento de capas también diferente composición.

35 La capa absorbente debe ser permeable al gas, es decir porosa. La porosidad debe ser tan elevada que los gases liberados deben poder pasar continuamente sin problemas por la capa absorbente, o sea que en el molde de fundición no se forme una presión excesiva que pudiera conducir a burbujas de gas en la pieza de colada. La permeabilidad al gas G_d preferentemente se encuentra en un valor mayor a 50 y preferentemente es mayor a 100, preferentemente mayor a 200.

40 La permeabilidad al gas G_d indica cuantos m^3 de aire a una presión en exceso de 1 cm de columna de agua (WS) pueden atravesar en 1 minuto en promedio un cuerpo de prueba con una superficie base de 1 cm^2 y una altura de 1 cm. La medición se realiza con un aparato de prueba de permeabilidad tipo PDU de Georg Fischer AG, Schaffhausen, Suiza.

45 La permeabilidad a los gases se determina mediante la siguiente relación:

$$G_d = \frac{Q \cdot h}{F \cdot p \cdot t}$$

50 en la que:

- Q: volumen de aire de flujo (2000 cm^3)
- h: altura de la probeta
- 55 F: superficie transversal de la probeta ($19,63\text{ cm}^2$)
- p: presión en WS
- t: tiempo de flujo para 2000 cm^3 de aire en min.

60 La capa absorbente puede estar formada por un material granulado, que se aplica suelto sobre el lado superior del molde de fundición. Pero también es posible, que la capa absorbente esté aglomerada, esto es que forme una capa continua solida sobre el lado superior del molde de fundición.

La capa absorbente puede contener componentes individuales que actúen como material absorbente de sustancias nocivas. Pero, también es posible que la capa contenga varios componentes, en donde una parte o todos los

componentes funcionan como materiales absorbentes de sustancias nocivas. Además de un componente que funciona como material absorbente de sustancias nocivas puede la capa por ejemplo contener un aglutinante o un material estructural, que mejoran la permeabilidad del gas de la capa absorbente.

- 5 La capa del material absorbente de sustancias nocivas tiene preferentemente otra conformación que el molde de fundición de modo que puede establecerse una separación clara entre el molde de fundición y la capa de material absorbente de sustancias nocivas.

10 El grosor de la capa del material absorbente de sustancias nocivas depende de la cantidad de gas que se liberará durante la colada y del tipo y la cantidad de sustancias nocivas que están contenidas en el gas liberado. En el caso de moldes de fundición pequeños es suficiente una capa comparativamente delgada del material absorbente de sustancias nocivas, mientras que en el caso de moldes de fundición para piezas de colada muy grandes, el grosor de la capa del material absorbente de sustancias nocivas puede ser claramente mayor y ascender hasta varios centímetros.

15 De acuerdo con una forma de realización preferida la capa de material absorbente de sustancias nocivas presenta un grosor de al menos 2,5 mm. De acuerdo con otra forma de realización el grosor de capa asciende a al menos 0,5 cm. En la mayoría de los casos es suficiente para la limpieza de los gases liberados durante la colada, que el grosor de la capa sea menor a 5 cm. Sin embargo también es posible utilizar grosores de capa aún mayores.

20 La absorción de las sustancias nocivas puede realizarse de cualquier forma deseada. Las sustancias nocivas pueden unirse físicamente con el material absorbente de sustancias nocivas. Pero también es posible que las sustancias nocivas se enlacen al material absorbente de las sustancias nocivas mediante una reacción química, para lo cual estas por ejemplo se transforman en un compuesto no volátil. Finalmente también es posible que las sustancias nocivas en la capa absorbente de sustancias nocivas sean descompuestas en compuestos inocuos, por ejemplo dióxido de carbono o agua, que entonces también pueden ser expulsadas total o parcialmente de la capa de material absorbente de sustancias nocivas.

30 De acuerdo con una primera forma de realización se prevé que la capa de material absorbente de sustancias nocivas al menos contenga un material adsorbente físico, que pueda adsorber físicamente sustancias nocivas. Esta forma de realización es adecuada en especial para la eliminación de sustancias nocivas relativamente no polares como por ejemplo hidrocarburos aromáticos del gas liberado durante la colada.

35 Preferentemente como material adsorbente físico se utilizan compuestos que presentan una elevada superficie específica. Preferentemente se utilizan compuestos que presentan una superficie específica mayor a 800 m²/g, preferentemente mayor a 1000 m²/g, en especial mayor a 1100 m²/g. La superficie específica se determina de acuerdo con el procedimiento BET de acuerdo con DIN 66 131.

40 Los materiales adsorbentes físicos de ese tipo preferentemente tienen una densidad específica relativamente reducida la cual se selecciona preferentemente en el intervalo de 10 a 2000 g/l. Un procedimiento para determinar la densidad específica se da en los ejemplos.

45 Preferentemente el material adsorbente físico presenta una capacidad de recepción de yodo de al menos 300 mg/g, preferentemente 500 mg/g, en especial se prefiere más de 800 mg/g. La capacidad de recepción del material adsorbente físico para yodo se determina de acuerdo con los métodos descritos en la norma ASTM D 1510.

50 Para obtener una permeabilidad a los gases de la capa de material absorbente de sustancias nocivas, se selecciona el tamaño de grano medio (D₅₀) del material adsorbente físico preferentemente mayor a 100 µm, preferentemente mayor a 150 µm. Para obtener una formación uniforme de la capa, se prefiere que el material adsorbente físico presente un tamaño de grano medio (D₅₀) menor a 500 µm. La distribución del tamaño de grano puede determinarse por ejemplo mediante granulometría láser.

55 Preferentemente el material adsorbente físico se selecciona del grupo formado por carbón activo, ácido silícico finamente disperso, arcillas acidificadas, cenizas y celulosas como linteres, viscosilla, viscosa o materiales similares. Preferentemente el material adsorbente físico está contenido en un porcentaje del 5 al 50 % en peso en la capa de material absorbente de sustancias nocivas.

60 De acuerdo con otra forma de realización la capa de material absorbente de sustancias nocivas contiene al menos un material absorbente químico, el cual puede enlazar las sustancias nocivas mediante reacción química. El tipo de reacción química, que conduce a la extracción de las sustancias nocivas de la corriente de gas liberada durante la colada, no está sujeto a ninguna limitación. La reacción química puede por ejemplo ser una neutralización, con la que una sustancia nociva ácida por ejemplo un compuesto de azufre ácido se neutraliza o se convierte en una sal y se enlaza a un material absorbente químico. Pero también es posible que la reacción química sea una reacción redox, en la que una sustancia nociva por ejemplo se oxida y por ejemplo se transforma en compuestos inocuos.

65 Para esto en la capa de material absorbente de sustancias nocivas puede estar contenido un agente de oxidación o reducción o también un catalizador, el cual cataliza la oxidación o reducción de la sustancia nociva. Pero también es

posible proveer compuestos en la capa del material absorbente de sustancias nocivas que se enlazan a las sustancias nocivas de forma coordinada. Compuestos adecuados son por ejemplo ciclodextrinas, que pueden almacenar compuestos nocivos.

- 5 El material absorbente químico preferentemente está contenido en forma granulada en la capa de material absorbente de sustancias nocivas. Ya que el material absorbente químico se modifica mediante la reacción con sustancias nocivas, el tamaño de grano medio del material absorbente químico preferentemente es menor que el tamaño de grano medio del material adsorbente físico. Preferentemente el material absorbente químico presenta un tamaño de grano medio (D_{50}) mayor a 10 μm , preferentemente mayor a 20 μm . De acuerdo con una forma de realización de la invención se selecciona el tamaño de grano medio del material absorbente químico menor a 100 μm , preferentemente menor a 50 μm .

De acuerdo con una forma de realización preferida se prevé que el material absorbente químico sea un material básico. Con el término material básico se entiende un material o un compuesto que al contacto con agua produce una reacción alcalina. El valor de pH del agua se eleva al contacto con material básico mayor a 8, preferentemente mayor a 9. La medición del valor pH puede por ejemplo realizarse con un electrodo de vidrio en una muestra, que contiene 10 g de material básico por litro de agua. Esta forma de realización es adecuada, para eliminar las sustancias nocivas del gas liberado durante la colada. Esas sustancias nocivas ácidas se forman por ejemplo cuando el aglutinante del molde de fundición contiene compuestos que contienen azufre. Los compuestos de este tipo que contienen azufre son por ejemplo ácidos sulfónicos, tales como los que se utilizan en el procedimiento no horneado con resina de furano o resina fenólica.

Preferentemente el material básico se selecciona de óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos. Estos materiales básicos pueden obtenerse fácil y económicamente y pueden procesarse sin grandes dificultades. Pueden utilizarse tanto los carbonatos como hidrogenocarbonatos. En especial se utiliza carbonato de calcio y/u óxido de calcio o hidróxido de calcio como material básico.

El al menos un material absorbente químico puede estar solo en la capa de material absorbente de sustancias nocivas o también junto con un material adsorbente físico. Preferentemente se utiliza una combinación de material absorbente químico y un material adsorbente físico.

Preferentemente el material absorbente químico está contenido en un porcentaje del 10 al 20 % en peso en la capa de material absorbente de sustancias nocivas.

Además del material adsorbente físico o químico pueden estar contenidas otras sustancias en la capa de material absorbente de sustancias nocivas. A este respecto se utilizan preferentemente sustancias que se usan generalmente en encolantes para la fundición de metales.

De acuerdo con una forma de realización en la capa de material absorbente de sustancias nocivas está contenido al menos un material refractario, que presenta un tamaño de grano medio (D_{50}) de al menos 50 μm .

Como material refractario pueden utilizarse materiales refractarios habituales para la fundición de metales. Ejemplos de materiales refractarios adecuados son cuarzo, óxido de aluminio, silicatos de aluminio, como piropilita, cianita, andalucita, arcilla refractaria. Arenas de circonio, olivina, talco, mica, grafito, coque, feldespato. El material refractario se produce en forma de polvo. El tamaño de grano se selecciona de modo que en la capa absorbente se forma una junta estable y porque la capa presenta una porosidad suficientemente elevada, de modo que forma una elevada porosidad, de modo que los gases formados durante la colada puede atravesar la capa sin que se forme una contrapresión excesiva. De forma adecuada el material refractario presenta un tamaño de grano medio en el intervalo de 100 a 500 μm , de manera especialmente preferida en el intervalo de 120 a 200 μm .

El porcentaje del material refractario en la capa del material absorbente de sustancias nocivas preferentemente se selecciona en el intervalo del 30 al 60 % en peso, preferentemente en el intervalo del 40 al 50 % en peso.

Además en la capa puede por ejemplo estar contenido un aglutinante. Como aglutinante pueden utilizarse aglutinantes habituales, como por ejemplo arcillas, en especial bentonita. Pero pueden también estar contenidos otros aglutinantes por ejemplo sol de sílice. Pueden contener en sí todos los aglutinantes que se usan en los encolantes. A este respecto pueden utilizarse tanto aglutinantes inorgánicos como orgánicos.

La capa de material absorbente de sustancias nocivas presenta preferentemente una humedad residual. Con esto pueden retenerse en la capa por ejemplo sustancias nocivas polares, tales como aminas. Además se enfrían los gases liberados durante la colada, cuando pasan por la capa de material absorbente de sustancias nocivas, de modo que un porcentaje de las sustancias nocivas se precipita en la capa. Preferentemente la capa de material absorbente de sustancias nocivas presenta un contenido de agua en el intervalo del 0 al 60 % en peso, preferentemente del 5 al 30 % en peso, en especial del 10 al 20 % en peso. El contenido de agua se refiere a la composición de la capa del material absorbente de sustancias nocivas antes de la colada.

De acuerdo con otra forma de realización la capa de material absorbente de sustancias nocivas comprende una estructura portadora porosa. En la estructura portadora porosa se aplican los materiales absorbentes y los otros componentes de la capa absorbente. En el cálculo de los porcentajes de estos componentes no se incluye el peso de la estructura portadora porosa.

5 Como estructura portadora porosa puede utilizarse cualquier material que presente una estructura suficientemente sólida para la recepción de otros componentes de la capa absorbente y que ofrezca una porosidad suficientemente elevada, que el gas formado durante la colada pueda pasar la capa. Como estructura portadora porosa puede por ejemplo utilizarse una espuma sólida de poros abiertos o preferentemente un tejido o un vellón. Los materiales
10 adecuados de los cuales se produce ese tipo de tejido o vellón, es por ejemplo lana mineral, lana de vidrio o también esterillas de fibras sintéticas, por ejemplo fibras de hidrocarburos perfluorados.

15 La estructura portadora porosa preferentemente está colocada en forma de una esterilla sobre el lado superior del molde de fundición, en donde el grosor de las esterillas se selecciona preferentemente en el intervalo de 0,5 a 5 cm, preferentemente en el intervalo de 1 a 4,5 cm.

20 La cantidad del material absorbente y los otros componentes de la capa de un material absorbente de sustancias nocivas con el cual se cubre el material portador poroso, preferentemente se selecciona en el intervalo de 0 a 10 g/cm³, preferentemente 0,01 a 1,0 g/cm³, calculado como sustancia seca y con respecto al peso de la capa de material absorbente de sustancias nocivas, incluyendo la estructura portadora porosa.

25 El molde de fundición de acuerdo con la invención se caracteriza por una capa absorbente en la que se absorben o adsorben sustancias nocivas, que se forman durante la colada y se expulsan del molde de fundición junto con otros componentes gaseosos y sólidos. Otro objeto de la invención es una masa de recubrimiento absorbente de sustancias nocivas con la que se puede producir la capa absorbente.

30 Una masa de recubrimiento absorbente de sustancias nocivas para el recubrimiento de los moldes de fundición para la fundición de metales contiene de acuerdo con la invención al menos un material absorbente de sustancias nocivas.

35 Los componentes de una masa de recubrimiento absorbente de sustancias nocivas de este tipo, en especial los materiales adsorbentes físicos, y los materiales absorbentes químicos parcialmente fueron ya descritos detalladamente en la descripción del molde de fundición de acuerdo con la invención. Se hace referencia a los párrafos correspondientes. La masa de recubrimiento de acuerdo con la invención se parece en su composición a un encolante tal como el que se utiliza durante la producción de moldes de fundición sin embargo adicionalmente contiene un material absorbente de sustancias nocivas.

40 La masa de recubrimiento comprende preferentemente un líquido portador en el que se pueden suspender o disolver los otros componentes de la masa de recubrimiento. Este líquido portador se selecciona de modo que puede evaporarse completamente bajo las condiciones habituales durante la fundición de metal. El líquido portador debe por lo tanto a la presión normal presentar un punto de ebullición menor a aproximadamente 130°C, preferentemente menor a 110°C. Como líquido portador preferentemente se usa agua. Sin embargo puede también usarse alcoholes como líquido portador tal como por ejemplo etanol o isopropanol o también mezclas de estos líquidos portadores.

45 La masa de recubrimiento preferentemente se produce en forma de una suspensión o una pasta. El contenido de sólidos de la masa de recubrimiento se selecciona por lo tanto preferentemente en el intervalo del 20 al 60 % en peso, preferentemente en el intervalo del 30 al 50 % en peso. La masa de recubrimiento puede entonces aplicarse con métodos habituales, como aplicación con brocha o rociado sobre la superficie del molde de fundición.

50 Siempre que de acuerdo con una forma de realización preferida los materiales adsorbentes físicos anteriormente descritos están contenidos en la masa de recubrimiento, se selecciona su porcentaje preferentemente en el intervalo del 2,5 al 25 % en peso, preferentemente del 4 al 15 % en peso, en relación a la masa de recubrimiento lista para usar.

55 Siempre que de acuerdo con una forma de realización adicional de los materiales absorbentes químicos anteriormente descritos están contenidos en la masa de recubrimiento, se selecciona su porcentaje preferentemente en el intervalo del 3 al 15 % en peso, preferentemente del 5 al 10 % en peso, en relación a la masa de recubrimiento lista para usar.

60 Siempre que de acuerdo con otra forma de realización las sustancias refractarias están contenidas en la masa de recubrimiento, se selecciona su porcentaje en el intervalo del 10 a 30 % en peso, preferentemente del 10 al 20 % en peso, en relación a la masa de recubrimiento lista para usar.

65 Para evitar la precipitación de los componentes sólidos de la masa de recubrimiento y simultáneamente poder obtener una aplicación uniforme sobre el molde de fundición, se selecciona la viscosidad de la masa de recubrimiento preferentemente en el intervalo de 1000 a 3000 mPas, en especial preferentemente entre 1200 y 2000

mPas.

5 En el líquido portador preferentemente se suspende al menos un sólido refractario en polvo. Como sólido refractario pueden utilizarse los sólidos ya mencionados. Ejemplos de sólidos adecuados son cuarzo, óxido de aluminio, silicato de aluminio, como piropilita, cianita, andalucita, arcilla refractaria, arenas de circonio, olivina, talco, mica, grafito, coque, feldespatos. El material refractario se produce en forma de polvo. El tamaño de grano se selecciona de modo que en la capa absorbente se forma una junta estable y porque la masa de recubrimiento por ejemplo con un dispositivo aspersor puede distribuirse sin problemas sobre superficies de salida de gas, preferentemente en el lado superior del molde de fundición. De forma adecuada el material refractario presenta un tamaño de grano medio en el intervalo de 50 a 600 µm, en especial preferentemente en el intervalo de 100 a 500 µm. Como sólido refractario son adecuados en especial los materiales que presentan un punto de fusión mayor a 1200°C.

15 De acuerdo con una forma de realización preferida la masa de recubrimiento de acuerdo con la invención como componente adicional comprende al menos un aglutinante. El aglutinante hace posible una mejor fijación del recubrimiento sobre la superficie, en especial sobre la superficie del molde de fundición. Además el aglutinante aumenta la estabilidad mecánica del recubrimiento, de modo que se observa una reducida erosión por esfuerzos mecánicos o bajo el efecto del gas que fluye a través de la capa. Como aglutinantes pueden utilizarse aglutinantes habituales, tales como por ejemplo arcillas, en especial bentonita. Otros aglutinantes a modo de ejemplo son almidones, dextrina, péptidos, poli(alcohol vinílico), poli(ácido acrílico), dispersiones de poliestireno y/o poli(acetato de vinilo)-poliacrilato. En general se prefieren los sistemas aglutinantes que pueden utilizarse en sistemas acuosos y que después de endurecer no se ablandan por el efecto de la humedad del aire.

25 De acuerdo con otra forma de realización la masa de recubrimiento de acuerdo con la invención la masa de recubrimiento contiene sol de sílice como aglutinante. El porcentaje del aglutinante se selecciona preferentemente en el intervalo del 0,1 al 20 % en peso, en especial preferentemente del 0,5 al 5 % en peso, en relación al peso de la masa de recubrimiento. El sol de sílice se produce preferentemente por neutralización del vidrio acuoso. El ácido silícico amorfo obtenido presenta en este caso preferentemente una superficie específica en el intervalo de 10 a 1000 m²/g, en especial preferentemente en el intervalo de 30 a 300 m²/g.

30 La masa de recubrimiento de acuerdo con la invención puede además comprender al menos un agente de fijación. El agente de fijación produce un aumento de la viscosidad de la masa de recubrimiento, de modo que los componentes sólidos de la masa de recubrimiento no se precipitan en la suspensión o solo muy reducidamente. Para aumentar la viscosidad pueden usarse materiales orgánicos como también materiales inorgánicos o mezclas de estos materiales. Los agentes de fijación inorgánicos adecuados son por ejemplo arcillas fuertemente hinchables. Como silicato estratificado altamente hinchable para la capa pueden utilizarse silicatos de dos capas o silicatos de tres capas, como por ejemplo atapulgita, serpentina, caolín, esmectita, tal como saponita, montmorillonita, beidelita y nontronita, vermiculita, illita, hectorita y mica. La hectorita imparte a la masa de recubrimiento también propiedades tixotrópicas, con lo que se facilita la formación de la capa absorbente sobre el molde de fundición ya que la masa de recubrimiento ya no es fluida después de la aplicación.

40 Como agente de fijación orgánico entran en consideración por ejemplo polímeros hinchables tales como carboximetil-, metil-, etil-, hidroxietil- e hidroxipropilcelulosa, mucilago vegetal, poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidona, pectina, gelatinas, agar agar, polipéptidos y alginatos.

45 Además la masa de recubrimiento de acuerdo con la invención puede contener otros componentes que son habituales en los encolantes por ejemplo materiales conservantes, anti-espumantes, reticulantes y dispersantes.

50 Como medio de suspensión pueden por ejemplo utilizarse éteres de celulosa, alginatos, mucilagos vegetales y/o pectinas. Ejemplos de agentes dispersantes y reticulantes son los tensioactivos iónicos y no iónicos, preferentemente no iónicos.

El porcentaje de estos otros componentes en la masa de recubrimiento listos para usar se selecciona preferentemente menor al 1 % en peso.

55 De acuerdo con una forma de realización preferida la masa de recubrimiento se proporciona en una forma en la que se aplica sobre una estructura portadora porosa. Los materiales portadores adecuados ya fueron descritos anteriormente. La masa de recubrimiento aplicada sobre la estructura portadora porosa puede prepararse de una manera que se producen esterillas correspondientes que ya contienen las masas de recubrimiento. Estas pueden entonces recortarse correspondiendo a la medida de las superficies de salida de gas que se van a cubrir del molde de colada, por ejemplo el lado superior del molde de fundición. En esta forma de realización la masa de recubrimiento se produce en estado aun húmedo. El contenido de agua de la masa de recubrimiento preferentemente se selecciona en el intervalo del 5 al 30 % en peso, preferentemente en el intervalo del 10 al 20 % en peso, en relación a la masa de recubrimiento.

65 Otro objeto de la invención se refiere a un procedimiento para la producción de un molde de fundición de acuerdo con la reivindicación 11.

En el procedimiento de acuerdo con la invención

- se prepara una mezcla de material de moldeo, que al menos comprende un material de moldeo refractario y al menos un aglutinante;
- se conforma la mezcla de material de moldeo para dar un molde de fundición, y
- se cubren las superficies de salida de gas del molde de fundición al menos por secciones con una capa de material absorbente de sustancias nocivas.

En primer lugar de manera en sí conocida se produce un molde de fundición a partir de una mezcla de material de moldeo. Para la producción de la mezcla de material de moldeo se mezcla un material de moldeo refractario con un aglutinante y luego se le da forma de un molde de fundición o de una pieza de un molde de fundición.

Como material de moldeo refractario pueden utilizarse en sí todas las sustancias refractarias que son habituales para la producción de cuerpos de moldeo para la industria de la fundición. Ejemplos de materiales de moldeo refractarios adecuados son la arena de cuarzo, la arena de circonio, arena de olivina, arena de silicato de aluminio y arena de mineral de cromo o sus mezclas. Preferentemente se utiliza arena de cuarzo. El material de moldeo refractario debe presentar un tamaño de partícula suficiente, de modo que los cuerpos de moldeo producidos de la mezcla de moldeo presentan una porosidad elevada, para permitir la fuga de los compuestos volátiles durante el proceso de colada. Preferentemente al menos el 70 % en peso, en especial preferentemente al menos el 80 % en peso del material de moldeo refractario presenta un tamaño de partícula $\leq 290 \mu\text{m}$. El tamaño de partícula promedio del material de moldeo refractario debe ascender preferentemente a entre 100 y 350 μm . El tamaño de partícula puede determinarse por ejemplo mediante de análisis de tamizado. El material de moldeo refractario debe encontrarse en forma fluida de modo que un aglutinante o un catalizador líquido puede aplicarse bien sobre los granos del material refractario en un mezclador.

De acuerdo con una forma de realización como material de moldeo refractario pueden utilizarse arenas usadas regeneradas. De las arenas usadas se retiran los agregados mayores y la arena se divide eventualmente en granos. Después de un tratamiento mecánico o térmico se elimina el polvo de la arenas y pueden volver a utilizarse. Antes de volver a usar preferentemente se verifica el balance ácido de la arena usada regenerada. En especial durante la regeneración térmica pueden transformarse los subproductos contenidos en la arena, como los carbonatos en los óxidos correspondientes, que reaccionan alcalinamente. Si se utilizan aglutinantes que se endurecen por catálisis mediante un ácido, en este caso los ácidos adicionados como catalizador se neutralizan mediante componentes alcalinos de la arena usada regenerada. Igualmente por ejemplo en el caso de la regeneración mecánica de una arena usada, el ácido puede permanecer en la arena, lo cual debe tomarse en cuenta durante la producción del aglutinante, ya que si no por ejemplo pueden reducirse el tiempo de elaboración de la mezcla de material de moldeo.

El material de moldeo refractario debe ser seco. Preferentemente el material de moldeo refractario contiene menos del 1 % en peso de agua. Para evitar un endurecimiento prematuro del aglutinante mediante el efecto del calor, si el material de moldeo refractario no está demasiado caliente. Preferentemente el material de moldeo refractario debe presentar una temperatura en el intervalo de 20 a 35°C. Eventualmente el material de moldeo refractario puede calentarse o enfriarse.

Como aglutinante pueden utilizarse en sí todos los aglutinantes que son habituales para la producción de moldes de fundición para la colada de metales. Puede utilizarse aglutinantes inorgánicos como también orgánicos. Como aglutinantes inorgánicos se utiliza por ejemplo vidrio soluble, que puede endurecerse térmicamente o al introducir dióxido de carbono. Aglutinantes orgánicos a modo de ejemplo son por ejemplo aglutinantes de poliuretano sin hornear y cold-box, aglutinantes a base de resinas de furano o de fenólicas o un aglutinante de epoxi-acrilato.

Los aglutinantes a base de poliuretanos en general están formados por dos componentes en donde un primer componente contiene una resina fenólica y un segundo componente un poliisocianato. Estos dos componentes se mezclan con el material de moldeo refractario y la mezcla de material de moldeo se introduce en el molde mediante hundimiento, soplado, disparo o cualquier otro procedimiento, se compacta y subsecuentemente se endurece. De acuerdo con el procedimiento con el que el catalizador se introduce en la mezcla de material de moldeo, se diferencia entre el "procedimiento de no hornear con poliuretano" y el "procedimiento cold-box con poliuretano".

En el caso de un procedimiento de no hornear se introduce un catalizador líquido en general una amina terciaria líquida, en la mezcla de material de moldeo, antes de que esta se introduzca en el molde y endurezca. Para la producción de la mezcla de material de moldeo se mezclan con el material de moldeo refractario resina fenólica, poliisocianato y catalizador de endurecimiento. A este respecto puede procederse por ejemplo de la forma en la que el material de moldeo refractario primero se rodea con un componente del aglutinante, y luego se agregan los otros componentes. El catalizador de endurecimiento se agrega a uno de los componentes. La mezcla de material de moldeo ya preparada debe presentar un tiempo de preparación suficientemente prolongado de modo que la mezcla de material de moldeo se deforma plásticamente durante un tiempo suficiente, y puede producirse un cuerpo moldeado con la misma. La polimerización debe correspondientemente realizarse lentamente, de modo que en los

- recipientes de almacenamiento o conductos de alimentación se realizarse un endurecimiento de la mezcla de material de moldeo. Por otro lado el endurecimiento no debe ser demasiado lento, para obtener un rendimiento suficientemente elevado durante la producción del molde de fundición. El tiempo de procesamiento puede por ejemplo modificarse mediante la adición de retardadores, que retardan el endurecimiento de la mezcla de material de moldeo. Un retardador adecuado es por ejemplo oxiclورو de fósforo.
- En el caso del procedimiento Cold-box la mezcla de material de moldeo primero se introduce sin catalizador en el molde. Mediante la mezcla de material de moldeo se conduce a continuación una amina terciaria gasificada que eventualmente puede combinarse con un gas portador inerte. En el caso de contacto con el catalizador gaseoso se enlaza muy rápido el aglutinante, de modo que se obtiene un mayor rendimiento en la producción de moldes de fundición.
- Los sistemas aglutinantes a base de poliuretanos contienen un componente de polioliol así como un componente de poliisocianato, pudiéndose utilizar los componentes conocidos.
- Los componentes de poliisocianato del sistema aglutinante puede abarcar un isocianato alifático, cicloalifático o aromático. El poliisocianato contiene preferentemente al menos 2 grupos isocianato, preferentemente 2 a 5 grupos isocianato por molécula. Dependiendo de las propiedades deseadas también pueden utilizarse mezclas de isocianato. Los isocianatos pueden prepararse de mezclas de monómeros, oligómeros y polímeros y por lo tanto a continuación serán designados como poliisocianatos.
- Como componentes de isocianato puede utilizarse en sí cualquier poliisocianato, que es habitual en los aglutinantes de poliuretano para las mezclas de moldeo para la industria de la fundición. Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos alifáticos, por ejemplo hexametilendiisocianato, poliisocianatos alicíclicos, como por ejemplo 4,4'-diisocianato, y derivados de dimetilo. Ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados son tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, 1,5-naftalenodiisocianato, xililendiisocianato y derivados de metilo de los mismos, difenilmetano-4,4'-diisocianato y polimetileno-polifenil-poliisocianato.
- Aunque en principio todos los poliisocianatos comunes reaccionan con las resinas fenólicas formando una estructura polimérica reticulada, se utiliza preferentemente los poliisocianatos aromáticos, en especial polimetileno-polifenil-poliisocianato, tales como por ejemplo mezclas obtenidas comercialmente de difenilmetano-4,4'-diisocianato, sus isómeros y homólogos superiores.
- Los poliisocianatos pueden tanto utilizarse en sustancia como también disueltos en disolventes inertes o reactivos. Por un disolvente reactivo se entiende a este respecto un disolvente, que presenta un grupo reactivo, de manera que al enlazar el aglutinante en la estructura se integra el aglutinante. Preferentemente se utilizan poliisocianatos en forma diluida, para debido a la baja viscosidad de la solución poder recubrir los gránulos del material de moldeo refractario con una película delgada del aglutinante.
- Los poliisocianatos o sus soluciones en disolventes orgánicos se utilizan en concentración suficiente para provocar el endurecimiento del componente de polioliol, habitualmente en un intervalo del 10 al 500 % en peso en relación al peso del componente de polioliol. Preferentemente se utilizan del 20 al 300 % en peso en relación a la misma base. Los poliisocianatos líquidos pueden utilizarse en forma no diluida mientras que los poliisocianatos sólidos o viscosos se disuelven en disolventes orgánicos. Hasta el 80 % en peso preferentemente hasta el 60 % en peso, en especial preferentemente hasta el 40 % en peso del componente de isocianato pueden consistir en disolventes.
- Preferentemente el poliisocianato se utiliza en una cantidad que porta el número de grupos isocianato del 80 al 120 % en relación al número de grupos hidroxilo libres del componente de polioliol.
- Como componente de polioliol pueden utilizarse en si todos los polioles utilizados en los aglutinantes de poliuretano. Los componentes de polioliol contienen al menos 2 grupos hidroxilo que pueden reaccionar con los grupos isocianato del componente de poliisocianato, para poder obtener una reticulación del aglutinante durante el endurecimiento, y con esto una mayor solidez del cuerpo moldeado endurecido.
- Como polioles se utilizan preferente resinas fenólicas que se obtienen por medio de la condensación de fenoles con aldehídos, preferentemente formaldehído, en fase líquida a temperaturas de hasta aproximadamente 180°C en presencia de cantidades catalíticas de metal. El procedimiento para producir resinas fenólicas de este tipo también son en si conocidos.
- El componente de polioliol preferentemente se utiliza líquido o en disolventes orgánicos, para hacer posible la distribución homogénea del aglutinante sobre el material de moldeo refractario. El componente de polioliol preferentemente se utiliza en forma anhidra, porque la reacción del componente de isocianato es una reacción secundaria indeseable con el agua. A este respecto el término no acuosa o anhidra representa un contenido del componente de polioliol de preferentemente menos del 5 % en peso, preferentemente menor al 2 % en peso.

5 Por "resina fenólica" se entiende el producto de reacción de fenol, derivados de fenol, bisfenoles así como productos de condensación de fenol superiores con un aldehído. La composición de la resina fenólica depende de materiales de partida seleccionados específicamente, la proporción de las sustancias de partida y las condiciones de reacción. Así por ejemplo el tipo del catalizador, el tiempo y la temperatura de reacción juegan un papel importante igualmente la presencia de disolventes y otras sustancias.

10 La resina fenólica normalmente está presente como mezcla de diferentes compuestos y puede contener en proporciones muy diferentes, productos de adición, productos de condensación y compuestos de partida sin reaccionar, como fenoles, bisfenol y/o aldehído.

10 Como "productos de adición" se entienden productos de reacción en los que un componente orgánico sustituye al menos un hidrógeno en un fenol previamente no sustituido o un producto de condensación. Por "producto de condensación" se entienden productos de reacción con dos o más anillos de fenol.

15 Como reacciones de condensación de fenoles con aldehídos resultan las resinas de fenol, que dependiendo de las proporciones de los eductos, las condiciones de reacción y los catalizadores utilizados se dividen en dos clases de productos; las novolacas y resoles:

20 las novolacas son oligómeros solubles, fundibles, no auto-endurecibles y estables en almacenamiento con un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 500 a 5000 g/mol. Se producen en la condensación de aldehídos y fenoles en una proporción molar de 1:>1 en presencia de catalizadores ácidos. Las novolacas son resinas fenólicas libres de grupos metilol, en las que los núcleos de fenilo están unidos a través de puentes de metileno. Después de la adición de endurecedores, tales como los agentes productores de formaldehído, preferentemente hexametilentetramina, a una temperatura elevada bajo reticulación.

25 Los resoles son mezclas de hidroximetilfenoles, que están unidos a través de puentes de metileno y éter de metileno y se obtienen mediante la reacción de aldehídos y fenoles en una proporción molar de 1: <1, eventualmente en presencia de un catalizador, por ejemplo un catalizador básico. Presentan un peso molecular M_w de < 10.000 g/mol.

30 Las resinas fenólicas adecuadas en especial como componente de polioli se conocen bajo la denominación de novolacas "o-o" u "orto superior" o resinas de éter bencílico. Estas se obtienen mediante la condensación de fenoles con aldehídos en medios débilmente ácidos bajo el uso de catalizadores adecuados.

35 Los catalizadores adecuados para producir las resinas de éter bencílico son sales de iones bivalentes de metales, como Mn, Zn, Cd, Mg, Co, Ni, Fe, Pb, Ca y Ba. Preferentemente se utiliza acetato de cinc. La cantidad utilizada no es crítica. Cantidades típicas de catalizador metálico ascienden a del 0,02 al 0,3 % en peso, preferentemente del 0,02 al 0,15 % en peso en relación a la cantidad total de fenol y aldehído.

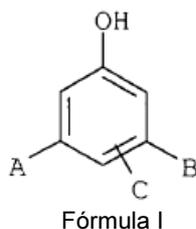
40 Para la producción de las resinas fenólicas son adecuados todos los fenoles habitualmente utilizados. Además de los fenoles no sustituidos pueden utilizarse fenoles sustituidos o sus mezclas. Los compuestos fenólicos están no sustituidos en ambas posiciones orto o en una posición orto y en una posición para, para permitir la polimerización. Los átomos de carbono del anillo restantes pueden estar sustituidos. La selección del sustituyente no está limitada de manera especial, siempre que el sustituyente no influya negativamente sobre la polimerización del fenol o del aldehído. Los ejemplos de fenoles sustituidos son fenoles sustituidos por alquilo, fenoles sustituidos por alcoxi y fenoles sustituidos por ariloxi.

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

55 Especialmente se prefiere el propio fenol. También son adecuados fenoles condensados superiores, tales como bisfenol A. Además son adecuados los fenoles polivalentes, que presentan más de un grupo hidroxilo fenólico, que presentan más de un grupo hidroxilo fenólico. Los fenoles polivalentes preferidos presentan 2 a 4 grupos hidroxilo fenólicos. Ejemplos especiales de fenoles polivalentes son brencatequina, resorcina, hidroquinona, pirogalol, fluoroglicina, 2,5-dimetilresorcina, 4,5-dimetilresorcina, 5-metilresorcina o 5-etilresorcina.

60 Pueden utilizarse también mezclas de diferentes componentes de fenol mono- y polivalentes y/o sustituidos y/o condensados para la producción del componente de polioli.

En una forma de realización se utilizan fenoles de la fórmula general:



5 para la producción del componente de resina fenólica en donde A, B y C independientemente entre sí se seleccionan de un átomo de hidrógeno, un resto alquilo ramificado o no ramificado, que por ejemplo puede presentar 1 a 26, preferentemente 1 a 15 átomos de carbono, un resto alcoxi ramificado o no ramificado que por ejemplo puede presentar 1 a 26, preferentemente 1 a 15 átomos de carbono, un resto alquenoxi ramificado o no ramificado, que puede presentar por ejemplo 1 a 26, preferentemente 1 a 15 átomos de carbono, un resto arilo o alquilarilo, tal como por ejemplo bisfenilos.

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



15 en donde R es un átomo de hidrógeno o un resto de átomos de carbono con preferentemente 1 a 8, en especial se prefieren 1 a 3 átomos de carbono. Ejemplos especiales son formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, furfuraldehído y benzaldehído. Especialmente se prefiere utilizar formaldehído, ya sea en su forma acuosa o como para-formaldehído o trioxano.

20 Para obtenerlas las resinas fenólicas, debe utilizarse una cantidad molar al menos equivalente de aldehído, en relación al número molar del componente fenólico. Preferentemente la proporción molar de aldehído a fenol asciende a 1:1,0 a 2,5:1, de manera especialmente preferentemente de 1,1:1 a 2,2:1, en especial de 1,2:1 a 2,0:1.

25 La producción del componente de resina fenólica se realiza de acuerdo con el procedimiento conocido por el experto. A este respecto el fenol y el aldehído se hacen reaccionar en condiciones esencialmente anhidras en la presencia de un ion metálico bivalente a temperaturas de preferentemente menos a 130°C. El agua formada se elimina por destilación. Para esto puede agregársele a la mezcla de reacción un agente de arrastre, por ejemplo tolueno o xileno, o la destilación se realiza a presión reducida.

30 Para el aglutinante de la mezcla de material de moldeo se hace reaccionar el componente de fenol con un aldehído preferentemente con resinas de éter bencílico. La reacción con un alcohol alifático primario o secundario para dar una resina fenólica modificada con alcoxi en procesos de una o dos etapas (EP-B-0 177 871 y EP 1 137 500) también es posible. En el caso del proceso de una etapa el fenol, el aldehído y el alcohol se hacen reaccionar en la presencia de un catalizador adecuado. En el caso del procedimiento de dos etapas primero se produce una resina no modificad, que subsecuentemente se hace reaccionar con un alcohol. Al utilizar las resinas fenólicas modificadas con alcoxi no existen limitaciones con respecto a las proporciones molares sin embargo el alcohol se utiliza preferentemente en una proporción molar de alcohol:fenol menor a 0,25, de modo que menos del 25 % de los grupos hidroximetilo están eterificados. Los alcoholes adecuados son alcoholes alifáticos primarios y secundarios con un grupo hidroxilo y 1 a 10 átomos de carbono. Los alcoholes primarios y secundarios son por ejemplo metanol, etanol, propanol, n-butanol y n-hexanol. Especialmente preferidos son metanol y n-butanol.

45 La resina fenólica preferentemente se selecciona de modo que es posible una reticulación del componente de poliisocianato. Para la formación de una red son especialmente adecuadas las resinas fenólicas, que contienen moléculas con al menos dos grupos hidroxilo en la molécula. El componente de resina fenólica o el componente de isocianato del sistema aglutinante preferentemente se utiliza como solución en un disolvente orgánico o una combinación de disolventes orgánicos. Los disolventes pueden ser necesarios, para mantener los componentes del aglutinante en un estado de suficiente baja viscosidad. Esto es entre otras cosas necesario para mantener la reticulación uniforme del material de moldeo refractario y su fluidez.

50 Como disolvente para el componente de poliisocianato o polioli del sistema aglutinante a base de poliuretanos pueden utilizarse en sí todos los disolventes, que se usan convencionalmente para este tipo de sistemas aglutinantes para la técnica de fundición. Como disolventes son adecuados por ejemplo disolventes orgánicos polares ricos en oxígeno. Adecuados son sobre todo los ésteres de ácido dicarboxílico, éster de glicoleter, diéster de glicol, diéster de glicol, cetonas cíclicas, ésteres cíclicos o carbonatos cíclicos. Preferentemente se utilizan ésteres de ácido dicarboxílico, cetonas cíclicas y carbonatos cíclicos. Los ésteres de ácido dicarboxílico de la fórmula $\text{R}^a\text{OOC-R}^b\text{-COOR}^a$, en la que los restos R^a independientemente entre sí representan un grupo alquilo con de 1 a 12 átomos de carbono y R^b un grupo alquilenno o sea un grupo alquilo de dos enlaces, con 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente 1 a 6 átomos de carbono. R^b puede también contener uno o varios enlaces dobles entre carbonos. Ejemplos son éster de dimetilo de ácidos carboxílicos con de 4 a 10 átomos de carbono, que se obtienen por ejemplo bajo la denominación

"éster dibásico" (DBE) de Invista International S.à.r.l. Ginebra, CH. Los ésteres de glicoléter son compuestos de la fórmula $R^c-O-R^d-OOCR^e$, en donde R^c es un grupo alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono, R^d es un grupo etileno, un grupo propileno o un óxido de etileno oligómero o bien un óxido de propileno y R^e un grupo alquilo con de 1 a 3 átomos de carbono. Se prefieren los acetatos de glicoléter, por ejemplo acetato de butilglicol. Los diésteres de glicol presentan correspondientemente la fórmula general $R^c-O-R^d-OOCR^e$, en donde R^d y R^e son como se definieron anteriormente y los restos R^e se seleccionan independientes entre sí. Preferidos son los diacetatos de glicol, como por ejemplo dicetato de propilenglicol. Los diésteres de glicol se caracterizan por la fórmula $R^c-O-R^d-OOCR^e$, en donde R^c y R^d son como se definen anteriormente y los restos R^c se seleccionan independientemente entre sí. Un diéter de glicol adecuado es por ejemplo éter de dimetilo de dipropilenglicol. También son adecuadas las cetonas cíclicas, los ésteres cíclicos y los carbonatos cíclicos con de 4 a 5 átomos de carbono. Un carbonato cíclico adecuado es por ejemplo carbonato de propileno. Los grupos alquilo y alquileno pueden ser ramificados o no ramificados.

El porcentaje del disolvente en el sistema aglutinante preferentemente no se selecciona demasiado elevado ya que el disolvente durante la producción y el uso se evapora el cuerpo de moldeo producido con la mezcla de material de moldeo y con esto por ejemplo puede conducir a la formación de olor o durante la colada pueden presentarse la formación de humo. Preferentemente la fracción del disolvente en el sistema aglutinante es menor al 50 % en peso, especialmente menor al 40 % en peso, en especial menor al 35 % en peso.

Para la producción del cuerpo de moldeo en primer lugar se mezcla tal como se describe anteriormente el aglutinante con el material de moldeo refractario para formar una mezcla de material de moldeo. Si la producción del cuerpo de moldeo debe realizarse bajo el procedimiento de no horneado de PU, la mezcla de material de moldeo puede también agregarse a un catalizador adecuado. Preferentemente se agregan aminas líquidas a la mezcla de material de moldeo. Estas aminas presentan preferentemente un valor pK_b de 4 a 11. Ejemplos de catalizadores adecuados son 4-alquilpiridinas, en donde el grupo alquilo comprende 1 a 4 átomos de carbono, isoquinolina, arilpiridinas, tales como fenilpiridina, piridina, acrilina, 2-metoxipiridina, piridazina, 3-cloropiridina, quinolina, n-metilimidazol, 4,4'-dipiridina, fenilpropilpiridin, 1-metilbencimidazol, 1,4-tiazina, N,N-dimetilbencilamina, trietilamina, tribencilamina, N,N-dimetil-1,3-propandiamina, N,N-dimetiletanolamina así como trietanolamina. El catalizador puede eventualmente diluirse 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 agregado se selecciona dependiendo del peso del componente de polioli en el intervalo del 0,1 al 15 % en peso.

La mezcla de material de moldeo entonces se introduce en un molde con medios habituales y allí se compacta. La mezcla de material de moldeo subsecuentemente endurece formando un cuerpo de moldeo. Durante el endurecimiento el cuerpo moldeado preferentemente debe mantener su forma exterior.

Siempre que el endurecimiento debe realizarse de acuerdo con el procedimiento de PU-cold-Box, se conduce un catalizador gaseoso a través de la mezcla de material de moldeo moldeada. Como catalizador pueden utilizarse los catalizadores habituales en el campo del procedimiento Cold-box. Especialmente se prefiere utilizar aminas como catalizadores, en especial se prefiere dietiletilamina, dimetil-n-propilamina, dimetilisopropilamina, dimetil-n-butilamina, trietilamina y trimetilamina en su forma gaseosa o como aerosol.

De acuerdo con otra forma de realización preferida, como aglutinante se utiliza una resina de furano o una resina fenólica, en donde la mezcla de material de moldeo se endurece de acuerdo con el procedimiento de "no horneado de furano" bajo la mediante un ácido fuerte.

Las resinas de furano y fenólicas muestran muy buenas propiedades de desintegración durante la colada. Bajo el efecto de calentamiento del metal líquido se descompone la resina de furano o fenólica y se pierde la solidez del molde de fundición. Después del vaciado los núcleos pueden vaciarse muy fácilmente de los espacios huecos, eventualmente agitando previamente la pieza de colada.

Las resinas de furano reactivas obtenidas como primer componente en los "aglutinantes de furano sin horneado" comprenden como componente esencial alcohol furfurílico. El alcohol furfurílico puede reaccionar consigo mismo bajo catálisis ácida y formar un polímero. Para la producción de aglutinantes de furano sin horneado se utiliza generalmente un alcohol furfurílico no puro sino que al alcohol furfurílico se le agregan oros compuestos, que son polimerizados en la resina. Ejemplos de este tipo de compuestos son aldehídos, como formaldehído o furfural cetonas como acetona, fenoles, urea o también polioles, como alcoholes de azúcar o etilenglicol. A las resinas pueden agregárseles otros componentes, que influyen sobre las propiedades de la resina, por ejemplo su elasticidad. Por ejemplo puede agregarse melanina para enlazar el formaldehído libre.

El aglutinante de furano sin horneado se prepara en la mayoría de los casos en una forma en la cual primero se agregan los pre-condensados que contienen furfurilo de por ejemplo urea, formaldehído y alcohol furfurílico en condiciones ácidas. Las condiciones de reacción se seleccionan de tal forma que solo se presenta una reducida polimerización del alcohol furfurílico. Estos pre-condensados se diluyen con alcohol furfurílico. Para la producción de aglutinantes de furano sin horneado también pueden utilizarse resoles. Los resoles se producen mediante la polimerización de mezclas de fenol y formaldehído. Estos resoles se diluyen entonces con alcohol furfurílico.

El segundo componente del aglutinante de furano sin horneado forma un ácido. Este ácido neutraliza por un lado los componentes alcalinos contenidos en el material de moldeo refractario y por otro lado cataliza la reticulación de la resina de furano reactiva.

5 Como ácidos se utilizan en la mayoría de los casos los ácidos sulfónicos aromáticos y en algunos casos especiales también se utilizan ácido fosfórico o ácido sulfúrico. El ácido fosfórico se utiliza en forma concentrada, esto es a concentraciones mayores al 75 %. Sin embargo solo es adecuado para el endurecimiento catalítico de las resinas de furano con un porcentaje relativamente alto de urea. El contenido de nitrógeno de este tipo de resinas es mayor al 2,0 % en peso. El ácido sulfúrico puede utilizarse como ácido relativamente fuerte como iniciador para los ácidos más débiles para el endurecimiento de las resinas de furano. Durante la colada se desarrolla entonces sin embargo un olor típico para los compuestos de azufre. Además existe el peligro que el material de fundición absorba el azufre y este influya sobre sus propiedades. En la mayoría de los casos se utilizan ácidos sulfónicos como catalizadores. Debido a su buena disponibilidad y su elevada fuerza ácida se utilizan sobre todo los ácidos toluenosulfónicos, ácidos xilenosulfónicos así como los ácidos bencenosulfónicos.

15 Las resinas fenólicas como el segundo grupo principal cataliza ácidamente el aglutinante no horneado endurecible, contienen como componentes de resina reactivos resoles, también resinas de fenol, que se produjeron con un exceso de formaldehído. Las resinas fenólicas en comparación con las resinas de furano muestran una menor reactividad y requieren como catalizadores fuertes ácidos sulfónicos. Las resinas fenólicas muestran una viscosidad relativamente alta, que aumenta al almacenar prolongadamente la resina. En especial a temperaturas por debajo de los 20°C aumenta la viscosidad fuertemente, de modo que la arena debe calentarse para poder aplicar uniformemente el aglutinante sobre la superficie de los granos de arena. Después de que el aglutinante de fenol no horneado se aplica sobre el material de moldeo refractario debe procesarse la mezcla de material de moldeo, para que no se presente un empeoramiento de la calidad de la mezcla de material de moldeo por el endurecimiento prematuro, lo que puede conducir a un empeoramiento de la rigidez de los moles de fundición producidos con la mezcla de material de moldeo. Al usar agentes aglutinantes de fenol no horneados en la mayoría de los casos es mala la fluidez de la mezcla de material de moldeo. Durante la producción del molde de fundición debe compactarse cuidadosamente la mezcla de material de moldeo para poder obtener una suficiente solidez del molde de fundición.

30 La producción y el procesamiento de la mezcla de material de moldeo deben realizarse a temperaturas en el intervalo de 15 a 35°C. A una temperatura menor la mezcla de material de moldeo no puede procesarse debido a la elevada viscosidad de la resina no horneada de fenol. A temperaturas mayores a 35°C se reduce el tiempo de procesamiento mediante el endurecimiento prematuro del aglutinante.

35 Después de la colada pueden procesarse otra vez las mezclas de moldeo a base de aglutinante no horneado de fenol, para la cual pueden utilizarse procedimientos mecánicos o térmicos o mecánicos/térmicos combinados.

40 Sobre el sólido refractario fluido se aplica entonces un ácido, con lo cual se obtiene un material de moldeo refractario. El ácido se aplica con procedimientos habituales sobre el material de moldeo refractario por ejemplo mediante aspersión del ácido sobre el material de moldeo refractario. La cantidad del ácido se selecciona preferentemente en el intervalo del 5 al 45 % en peso, especialmente se prefiere en el intervalo del 20 al 30 % en peso, en relación al peso del aglutinante y calculado como ácido puro, es decir, sin considerar un disolvente eventualmente utilizado. Si el ácido no se encuentra ya en forma líquida y presenta una viscosidad suficientemente baja, para poder distribuirse sobre el material de moldeo refractario en forma de una película delgada, el ácido se disuelve en un disolvente adecuado.

50 Sobre el material de moldeo refractario recubierto con ácido se aplica entonces un aglutinante endurecible con ácido. La cantidad de aglutinante se selecciona de preferencia en el intervalo del 0,25 al 5 % en peso, en especial en el intervalo del 1 al 3 % en peso en relación al material de moldeo refractario y calculado como componente de resina. Como aglutinantes endurecibles con ácido pueden utilizarse en sí todos los aglutinantes que se endurezcan con ácido, que sean habituales para la producción de las mezclas de moldeo para la industria de la fundición. El aglutinante puede además de una resina reticulable contener otros componentes habituales, disolventes a modo de ejemplo para ajustar la viscosidad o diluyente, que sustituyen una parte de la resina reticulable.

55 El aglutinante se agrega al material de moldeo recubierto con ácido y mediante movimiento de la mezcla se distribuye sobre los gránulos del material de moldeo refractario en forma de una película delgada.

60 Las cantidades de aglutinante y ácido se seleccionan de modo que por un lado se alcanza una suficiente solidez del molde de fundición y por otro lado se obtiene un tiempo de procesamiento, suficiente de la mezcla de material de moldeo. Adecuado es por ejemplo un tiempo de procesamiento en el intervalo de 5 a 45 minutos.

El material de moldeo refractario recubierto con el aglutinante se moldea entonces con el procedimiento habitual como cuerpo de moldeo. Para esto puede introducirse la mezcla de material de moldeo en un molde adecuado y allí se compacta. El cuerpo de moldeo así obtenido entonces se deja endurecer.

65

Como aglutinante no horneado de furano pueden utilizarse en sí todas las resinas de furano, como las que se utilizan en sistemas aglutinantes no horneados de furano.

5 Las resinas de furano utilizadas en los aglutinantes técnicos no horneados de furano en la mayoría de los casos son pre-condensados o mezclas de alcohol furfúrico con otros monómeros o pre-condensados. Los aglutinantes no horneados de furano se producen de una manera en sí conocida.

10 De acuerdo con una forma de realización preferida se utiliza el alcohol furfúrico en combinación con urea y/o formaldehído o pre-condensados de urea/formaldehído. El formaldehído puede también utilizarse en forma monomérica, por ejemplo en forma de una solución de formalina, como en su forma polimérica, como trioxano o paraformaldehído. Adicional o alternativamente al formaldehído pueden utilizarse también otras cetonas. Los aldehídos adecuados son por ejemplo acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, acroleína, crotonaldehído, benzaldehído, aldehído salicílico, aldehído cinámico, glioxal y mezclas de esos aldehídos. Se prefiere el formaldehído en donde este preferentemente se utiliza en forma de paraformaldehído.

15 Como componente de cetona pueden utilizarse todas las cetonas que presentan una reactividad suficientemente elevada. Cetonas a modo de ejemplo son metiletilcetona, metilpropilcetona y acetona, utilizándose preferentemente acetona.

20 Los aldehídos mencionados y las cetonas pueden utilizarse como compuestos individuales pero también en mezcla.

La proporción molar de aldehído, en especial formaldehído, o cetona al alcohol furfúrico puede seleccionarse en amplios intervalos. En la producción de resinas de furano pueden utilizarse por cada mol de aldehído, preferentemente de 0,4 a 4 moles de alcohol furfúrico, preferentemente de 0,5 a 2 moles de alcohol furfúrico.

25 Para la producción de los pre-condensados, el alcohol furfúrico, formaldehído y la urea pueden por ejemplo calentarse hasta la ebullición después de ajustar un valor de pH a más de 4,5, eliminándose continuamente por destilación el agua de la mezcla de reacción. El tiempo de reacción puede a este respecto ascender a varias horas, por ejemplo 2 horas. Bajo estas condiciones de reacción casi no se presenta la polimerización del alcohol furfúrico.

30 El alcohol furfúrico se condensa sin embargo junto con el formaldehído y con la urea en una resina.

De acuerdo con un procedimiento alternativo se hacen reaccionar el alcohol furfúrico, el formaldehído y la urea a un valor pH claramente por debajo de 4,5 por ejemplo a un valor de pH de 2,0 con calentamiento, pudiéndose eliminar el agua formada durante la condensación bajo presión reducida. El producto de reacción presenta una viscosidad relativamente elevada y se diluye para la producción del aglutinante con alcohol furfúrico, hasta que se ajusta la viscosidad deseada.

35 Pueden utilizarse también formas mixtas de estos procedimientos de producción.

40 También es posible introducir el fenol en el pre-condensado. Para esto puede primero hacerse reaccionar el fenol en condiciones alcalinas en primer lugar con formaldehído para producir una resina de resol. Este resol puede entonces hacerse reaccionar con alcohol furfúrico o con una resina que contenga grupos furano. Esas resinas que contienen grupos furano pueden por ejemplo obtenerse con el procedimiento anteriormente descrito. Para la producción del pre-condensado pueden también utilizarse fenoles superiores, por ejemplo resorcina, cresoles o también bisfenol A.

45 La fracción del fenol o de los fenoles superiores en el aglutinante preferentemente se selecciona hasta el 45 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso, especialmente preferido hasta el 10 % en peso. De acuerdo con una forma de realización el porcentaje del fenol o de los fenoles superiores puede seleccionarse mayor al 2 % en peso, de acuerdo con otra forma de realización mayor al 4 % en peso.

50 Además también es posible utilizar condensados de aldehídos y cetonas, que para la producción del aglutinante se mezclan con alcohol furfúrico. Esos condensados pueden producirse mediante reacción de aldehídos y cetonas en condiciones alcalinas. Como aldehído preferentemente se utiliza formaldehído, en especial en forma de paraformaldehído. Como cetona se utiliza preferentemente acetona. Sin embargo otros aldehídos o cetonas pueden utilizarse igualmente. La proporción molar relativa de aldehído a cetona preferentemente se selecciona en el

55 intervalo de 7:1 a 1:1, preferentemente de 1,2:1 a 3,0:1. La condensación se realiza preferentemente en condiciones alcalinas a valores de pH en el intervalo de 8 a 11,5, preferentemente de 9 a 11. Una base adecuada es por ejemplo carbonato de sodio.

60 La cantidad de alcohol furfúrico, que está contenida en el aglutinante no horneado de furano, por un lado se determina de la condición de mantener lo más reducido posible ese porcentaje por razones de coste. Por otro lado mediante una fracción elevada de alcohol furfúrico se obtiene una mejora de la solidez del molde de fundición. En el caso de una fracción demasiado elevada de alcohol furfúrico se obtiene una mejora de la solidez del molde de fundición. En el caso de una fracción demasiado elevada de alcohol furfúrico en el aglutinante se obtienen sin embargo moldes de fundición muy frágiles, que son difíciles de procesar. Preferentemente la fracción del alcohol

65 furfúrico en el aglutinante se selecciona en el intervalo del 30 al 95 % en peso, preferentemente del 50 al 90 % en peso, en especial del 60 al 85 % en peso. El porcentaje de urea y/o formaldehído en el aglutinante se encuentra

preferentemente en el intervalo del 2 al 70 % en peso, preferentemente del 5 al 45 % en peso, en especial preferentemente del 15 al 30 % en peso. Los porcentajes comprenden tanto los porcentajes no ligados contenidos en el aglutinante de estos compuestos como los porcentajes de estos compuestos que se encuentran libres en el aglutinante como también los porcentajes enlazados a la resina.

5 A las resinas de furano pueden añadirse otros aditivos, tales como etilenglicol o polioles alifáticos similares, por ejemplo alcoholes de azúcar, tales como sorbitol, que sirven como diluyentes y. sustituyen una parte del alcohol furfúrico. Una adición demasiado elevada de diluyentes de este tipo en el caso más ventajoso puede conducir a una reducción de la solidez del molde de fundición y una disminución de la reactividad. El porcentaje de este diluyente en el aglutinante preferentemente se selecciona menor al 25 % en peso, preferentemente menor al 15 % en peso y en especial menor al 10 % en peso. Para obtener un ahorro de los costes sin con esto tener que contar con una influencia excesiva sobre la solidez del molde de fundición, el porcentaje del diluyente se selecciona de acuerdo con una forma de realización mayor al 5 % en peso.

15 Los aglutinantes no horneados de furano pueden además contener agua. Ya que sin embargo el agua reduce la velocidad de endurecimiento de la mezcla de material de moldeo y durante el endurecimiento se produce agua como producto de reacción, el porcentaje de agua se selecciona lo más reducido posible. Preferentemente la fracción de agua en el aglutinante es menor al 20 % en peso, preferentemente menor al 15 % en peso. Bajo puntos de vista económicos puede tolerarse una cantidad de agua mayor al 5 % en peso en el aglutinante.

20 Como resinas fenólicas se utilizan resoles en el procedimiento de acuerdo con la invención. Los resoles son mezclas de hidroximetilfenoles que están enlazados a través de puentes de metileno y metilo y mediante la reacción de aldehídos y fenoles en una proporción molar de 1: < 1, eventualmente en presencia de un catalizador, por ejemplo un catalizador básico. Presentan un peso molecular M_w de ≤ 10.000 g/mol.

25 Para la producción de resinas fenólicas son adecuados todos los fenoles usados convencionalmente, prefiriéndose en particular el fenol. Como componente de aldehído se utiliza preferentemente formaldehído en especial en forma de paraformaldehído. Los fenoles alternativos y fenoles ya se describieron en relación con los aglutinantes de poliuretano. Se hace referencia a los párrafos correspondientes.

30 Los aglutinantes pueden contener los otros aditivos habituales, por ejemplo silanos como promotores de la adherencia. Los silanos adecuados son por ejemplo aminosilanos, epoxisilanos, mercaptosilanos, hidroxisilanos y ureidosilanos, tales como γ -hidroxipropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, γ -mercaptopropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)trimetoxisilano, N- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxisilano.

35 Siempre que se utilice un silano de este tipo, se agrega al aglutinante en un porcentaje del 0,1 al 3 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1 % en peso.

40 Los aglutinantes pueden también contener otros componentes habituales, tales como por ejemplo activadores o plastificantes.

45 La mezcla de material de moldeo además del material de moldeo refractario, el aglutinante y eventualmente el catalizador, pueden también contener otros componentes habituales. Otros componentes a modo de ejemplo son óxido de hierro, fibras de linaza molidas, granulados de polvo de madera, carbón molido o arcilla.

50 La mezcla de material de moldeo con la ayuda de un procedimiento habitual se moldea como un molde de fundición o como una parte de un molde de fundición y eventualmente se endurece. Después de que el molde de fundición eventualmente se arma y el espacio hueco de moldeo provisto en el molde de fundición se recubre eventualmente con un encolante, sobre las superficies de salida de gas, en especial el lado superior del molde de fundición, se aplica al menos parcialmente una capa de un material absorbente de sustancias nocivas. Para esto pueden utilizarse todos los procedimientos habituales para aplicar ese tipo de masas de recubrimiento. El recubrimiento puede ser aplicado con un pincel sobre el lado superior del molde de fundición o también puede ser rociado con un dispositivo adecuado. Igualmente la masa de recubrimiento puede colarse sobre la parte superior del molde de fundición y eventualmente dejar drenar el exceso de la masa de recubrimiento.

55 La masa de recubrimiento puede entonces eventualmente secarse. Preferentemente la capa presenta todavía un contenido de agua en el intervalo del 0 al 60 % en peso, preferentemente del 5 al 30 % en peso, en especial preferentemente del 10 al 20 % en peso.

60 De acuerdo con una forma de realización preferida sobre el lado superior del molde de fundición primero se aplica en primer lugar una capa de una estructura portadora porosa. Como ya se ha dicho ese tipo de estructura portadora puede estar formada por una espuma sólida, un tejido o un vellón. Los materiales adecuados ya fueron descritos anteriormente. El grosor de la estructura portadora porosa se selecciona preferentemente en el intervalo de 0,5 a 5 cm. Sobre la estructura portadora porosa colocada sobre el lado superior del molde de fundición se aplica entonces 65 una masa de recubrimiento, que se describió anteriormente, de modo que la estructura portadora porosa está

impregnada con la masa de recubrimiento. A continuación puede eventualmente secarse la capa. Alternativamente el material portador poroso puede también recubrirse en primer lugar con la masa de recubrimiento y el material portador poroso recubierto puede colocarse entonces sobre las superficies de salida de gas del molde de fundición al menos por secciones.

5 Otro objeto de la invención se refiere al uso del molde de fundición anteriormente descrito que de acuerdo con la invención comprende una capa absorbente tal como se describió anteriormente, para la colada de metal, en especial la colada de hierro o de acero.

10 La invención se explica en detalle a continuación por medio de ejemplos.

Determinación del peso a granel

15 Se pesa un cilindro de medición cortado en la marca de 1000 ml. Entonces se introduce la muestra que va a examinarse por medio de un embudo de polvo de un golpe en el cilindro de medición de modo que por encima del final del cilindro de medición se forma un amontonamiento cónico. El amontonamiento cónico se nivela con ayuda de una regla que se hace pasar a través de la abertura del cilindro de medición, se aplana y se pesa de nuevo el cilindro de medición cargado. La diferencia corresponde al peso a granel.

20 **Ejemplo 1:**

Se mezclaron 100 partes en peso de arena de cuarzo H 32 (Quarzwerke Frechen, DE) en una mezcladora con 0,4 partes en peso de endurecedor. Para la distribución uniforme del endurecedor se movió la mezcla durante un minuto. A continuación se añadió 1,0 parte en peso de resina de furano y la mezcla se movió durante un minuto más. A partir de la mezcla de material de moldeo obtenida se produjo como probeta un molde de fundición tubular abierto hacia arriba con un fondo. El molde de fundición presentaba un diámetro interior de 5 cm, un grosor de pared de 5 cm y una altura de 30 cm. La composición de la mezcla de material de moldeo examinada está resumida en la Tabla 1.

30 Tabla 1: Composición de la mezcla de material de moldeo

	Mezcla de material de moldeo
Arena de cuarzo H 32	100 GT
Ácido metanosulfónico (al 70 %)/ ácido láctico (al 80 %) = 50:50	0,4 GT
Resina de alcohol furfúrico-urea ^a	1,0 GT
^a : Askuran EP 3576, Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH, Hilden, DE	

35 Así mismo se produjo una masa de recubrimiento a partir de los componentes expuestos en la Tabla 2, añadiéndose en primer lugar el agua y entonces la arcilla y se abrió con el uso de un agitador de alta cizalladura durante 15 minutos. A continuación se añadieron con agitación los componentes absorbentes, pigmentos y colorantes durante 15 minutos, hasta que se obtuvo una mezcla homogénea.

Tabla 2: Composición de la masa de recubrimiento

Componente	Porcentaje (% en peso)
Carbonato de calcio	15,00
Silicato de aluminio (grueso)	30,00
Carbón activo	5,00
Mineral arcilloso	3,00
Cal	7,00
Anti-espumante	0,20
Biocida	0,20
Agua	39,60

40 Las superficies laterales de la probeta se recubrieron por medio de un pincel con la masa de recubrimiento, obteniéndose una capa con un grosor de 2,5 mm. El lado superior de la probeta se selló con un encolante impermeable a los gases (Keratop® V 107G, ASK Chemicals, Hilden DE). La probeta se secó a continuación aún como máximo durante 30 minutos a temperatura ambiente.

45 A continuación se introdujo en las probetas 4,3 kg de hierro líquido (temperatura de colada 1400 °C). La proporción en peso de probeta y hierro ascendió a aproximadamente 1 : 1.

El contenido de azufre de la masa de recubrimiento antes y después de la colada se determinó por medio de espectroscopía infrarroja.

50 El contenido de benceno de la masa de recubrimiento antes y después de la colada se determinó cuantitativa y

cuantitativamente siguiendo la norma DIN EN 14662-2 por medio de cromatografía de gases. Los valores determinados están resumidos en la Tabla 3.

Tabla 3: Contenido de azufre y de benceno de la masa de recubrimiento

Componente	Contenido	
	antes de la colada	después de la colada
Azufre (% en peso)	0,028	2,26
Benceno (mg/kg)	0,035	0,28

5 La masa de recubrimiento presentaba después de la colada un contenido claramente elevado en azufre y benceno.

Ejemplo 2

10 Mediciones comparables se llevaron a cabo también en una fundición de hierro con las condiciones prácticas. Para ello se produjo una pieza de colada con un peso de aproximadamente 250 kg (temperatura de fundición aproximadamente 1400 °C). La relación en peso de mezcla de material de moldeo a hierro ascendió a aproximadamente 4 : 1. La composición de la mezcla de material de moldeo usada para la producción del molde de fundición está resumida en la Tabla 4.

15 Tabla 4: Composición de la mezcla de material de moldeo

	Mezcla de material de moldeo
arena de cuarzo H31	100 GT
Ácido metanosulfónico (70 %)/ ácido láctico (80 %) = 50:50	0,35 GT
Resina de alcohol furfurílico-urea	0,80 GT

20 Se produjo en cada caso una pieza de colada con un molde de fundición no recubierto (Sistema 1) y una pieza de colada con un molde de fundición, cuyo lado superior se había recubierto con una capa de 2,5 mm de grosor de la masa de recubrimiento producida tal como se describió anteriormente (Sistema 2).

25 Los gases de escape generados durante la colada se atraparon a través de una campana de succión. De la corriente de gas de escape se succionó a través de una sonda de extracción una corriente parcial definida y las sustancias contenidas en la corriente parcial se adsorbieron siguiendo el procedimiento según la norma DIN EN 14662-2 sobre carbón activo. El análisis cualitativo y cuantitativo de las sustancias adsorbidas (benceno, tolueno y xileno) tuvo lugar por medio de cromatografía de gases.

30 Para la determinación del contenido de dióxido de azufre se evacuó a partir del gas de escape una corriente parcial y se succionó con un equipo de vacío en una bolsa de PE. La concentración de dióxido de azufre se determinó por medio de espectrometría de masas.

Así mismo se examinaron las muestras de gas mediante personas de ensayo expertas en cuanto a su intensidad de olor.

35 Los valores determinados en los gases de escape están resumidos en la Tabla 5.

Tabla 5: Contenidos de sustancias nocivas en los gases de escape liberados durante la colada

Azufre (% en peso)	Sistema 1 (no de acuerdo con la invención)	Sistema 1 (de acuerdo con la invención)
Unidades de olor (GE/m ³)	34700	27000
Benceno (mg/kg)	24,2	6,2
Tolueno (mg/kg)	22,0	10,3
Xileno (mg/kg)	0,6	< 0,5
SO ₂ (ppm en vol)	24,5	16,9

40 Mediante la masa de recubrimiento puede conseguirse una clara reducción de la contaminación olfativa así como de las sustancias nocivas en el gas de escape.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Molde de fundición para la colada de metal, en el que sobre superficies de salida de gas de la superficie exterior del molde de fundición está dispuesta al menos por secciones una capa permeable a los gases de un material absorbente de sustancias nocivas, en el que como sustancias nocivas se consideran sustancias que están contenidas en el gas liberado durante la colada y que presentan un efecto perjudicial para el medio ambiente o para la salud o que tienen un olor fuerte.
- 10 2. Molde de fundición de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa del material absorbente de sustancias nocivas presenta un grosor de al menos 2,5 mm, preferentemente de al menos 5 mm.
- 15 3. Molde de fundición de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la capa del material absorbente de sustancias nocivas comprende al menos un material absorbente físico, que puede absorber físicamente sustancias nocivas.
- 20 4. Molde de fundición de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el material absorbente físico presenta una superficie específica de al menos 800 m²/g.
- 25 5. Molde de fundición de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, en el que el material absorbente físico se selecciona de carbón activo, gel de sílice, arcillas disgregadas con ácido, cenizas, celulosa, viscosilla.
- 30 6. Molde de fundición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa del material absorbente de sustancias nocivas contiene al menos un material absorbente químico, que puede descomponer o unirse a sustancias nocivas mediante una reacción química.
- 35 7. Molde de fundición de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el material absorbente químico es un material básico.
- 40 8. Molde de fundición de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el material básico se selecciona de óxidos, hidróxidos y carbonatos de los metales alcalinos y metales alcalinotérreos.
- 45 9. Molde de fundición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa del material absorbente de sustancias nocivas contiene al menos un material refractario, que presenta un tamaño de grano medio de al menos 100 µm.
- 50 10. Molde de fundición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa del material absorbente de sustancias nocivas comprende una estructura de soporte porosa.
- 55 11. Procedimiento para la fabricación de un molde de fundición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que se proporciona una mezcla de material de moldeo, que comprende al menos un material de moldeo refractario y al menos un aglutinante; la mezcla de material de moldeo se conforma para dar un molde de fundición, y superficies de salida de gas de la superficie exterior del molde de fundición se cubren al menos por secciones con una capa de un material absorbente de sustancias nocivas, en donde como sustancias nocivas se consideran sustancias que están contenidas en el gas liberado durante la colada y que presentan un efecto perjudicial para el medio ambiente o para la salud o que tienen un olor fuerte.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la capa del material absorbente de sustancias nocivas se proporciona aplicándose sobre al menos secciones de las superficies de salida de gas del molde de fundición una estructura de soporte porosa y la estructura de soporte porosa se recubre con una masa de recubrimiento absorbente de sustancias nocivas para el recubrimiento de moldes de fundición para la colada de metal, que contiene al menos un material absorbente de sustancias nocivas.
13. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, en el que la masa de recubrimiento comprende un líquido portador y presenta un contenido de sólidos del 20 al 60 % en peso, preferentemente del 30 al 50 % en peso.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 o 12, en el que el al menos un aglutinante es un aglutinante orgánico.
15. Uso de un molde de fundición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 para la colada de metal.