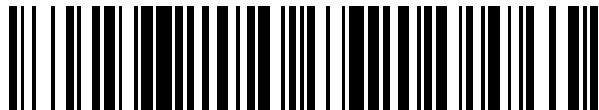


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 362**

51 Int. Cl.:

C08G 8/28 (2006.01)

C09J 161/14 (2006.01)

B22C 1/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.08.2009 PCT/EP2009/060751**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2009 WO09130335**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2009 E 09733756 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2379611**

54 Título: **Resinas modificadas de fenol**

30 Prioridad:

19.12.2008 DE 102008055042

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2018

73 Titular/es:

**HÜTTENES-ALBERTUS CHEMISCHE WERKE
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER
HAFTUNG (100.0%)
Wiesenstraße 23
40549 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**STRUNK, DAVID;
LADEGOURDIE, GERARD y
LENZEN, FRANK**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 656 362 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

Resinas modificadas de fenol.

5 De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere a resinas modificadas de fenol, que contienen grupos éster de ácido silícico. Las resinas modificadas de fenol pueden encontrar aplicación por ejemplo como componentes de sistemas de aglutinante para fundición. La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de tales resinas modificadas de fenol, así como sistemas de aglutinante de dos componentes, que contienen estas resinas modificadas de fenol. Además, la invención se refiere a procedimientos para la fabricación de moldes de fundición y núcleos de fundición, que contienen las resinas modificadas de fenol así como los moldes de fundición y núcleos de fundición en sí mismos.

10 De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención se refiere a resinas modificadas de fenol, que contienen grupos éster de ácido silícico en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos. Las resinas modificadas de fenol pueden encontrar aplicación por ejemplo como componentes de sistemas de aglutinante para fundición. La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de tales resinas modificadas de fenol así como sistemas de aglutinante de dos componentes que
15 contienen estas resinas modificadas de fenol. Además la invención se refiere a procedimientos para la fabricación de moldes de fundición y núcleos de fundición, que contienen estas resinas modificadas de fenol así como los moldes de fundición y núcleos de fundición en sí mismos.

20 En los requerimientos actuales sobre sistemas de aglutinantes para fundición, en particular para los procedimientos de *Cold-Box*, de poliuretano no horneado y de molde de máscara, aparte de la reducción de la molestia por olor y de la emisión de sustancias dañinas, la reducción de la formación de condensado (fundición en molde en la zona de la chimenea), el aumento de la estabilidad térmica y la reducción de la generación de gases, son rasgos importantes que deberían satisfacerse.

25 Los sistemas de aglutinante para fundición contienen frecuentemente resinas de fenol. Las resinas de fenol son resinas plásticas que son producidas mediante condensación de fenoles con aldehídos y dado el caso mediante modificación de los condensados resultantes al respecto. Son ejemplos típicos de tales resinas de fenol las novolacas, resoles y resinas de éter de bencilo (resoles altos en o,o'). Estos últimos son descritos por ejemplo en el documento US 3.495.797 su aplicación como componentes de resina para aglutinantes de fundición es descrita por ejemplo en los documentos US 3.676.392 y US 3.409.579. En el documento DE 10 2004 057 671 B4, párrafo [0004] se encuentra una detallada presentación de las resinas de benciléter.

30 La modificación de las propiedades de resinas de fenol por reacción con compuestos de silicio fue ya descrita en algunos documentos.

35 En el documento US 7.259.221 B2 se describe la reacción de fenoplastos con silanos, en particular con alquiltrialcoxisilanos. Además se describe el uso de los silanos modificados en mezclas de caucho. En el documento GB 746.498 se describe la reacción de organosilanos con ésteres de metilolfenol. El documento EP 0 013 402 se refiere a novolacas modificadas con siloxano, que son preparadas mediante reacción de novolacas con polisiloxanos difuncionales. El documento US 2005/0284087 describe la reacción de una resina de fenol con un epoxisilano. En el documento EP 1 086 972 B1 se describe la reacción de condensados de ésteres de ácido tetraalquilortosilícico con novolacas. El documento US 4.022.753 describe productos de reacción de polisiloxanos, que contienen grupos hidroxilo fenólicos. El documento GB 951.065 A describe la preparación de un producto de condensación, que parte de resoles de fenol-formaldehído y alcoxiarilsilanos o alcoxiarilpolisiloxanos. El documento
40 EP 423 476 A2 describe la reacción de un alcoxisilano con una resina de fenol. El documento JP 09-216937 describe una composición que contiene resinas de fenol modificadas con silano. En el documento US 6.441.106 B1 se describe la preparación de resinas modificadas de fenol a partir de resinas de fenol y tetraalcoxisilanos y alquilalcoxisilanos. En el documento EP 0 423 476 A2 se describe la preparación de resinas modificadas de fenol a partir de resinas de fenol y monoalquiltrialcoxisilanos. El uso de tales resinas modificadas de fenol como aglutinante o componente de un aglutinante para la unión de materiales que van a ser fundidos no es descrito en el documento
45 US 6.441.106 B1 ni en el documento EP 0 423 476 2. En el documento US 3.409.579 se describen aglutinantes para la técnica de fundición. Allí se describen alcoxisilanos como aditivos, que mejoran la adhesión y son usados en una cantidad de 0,1 a 2 % en peso.

50 El documento EP 1 057 554 A2 divulga un sistema de aglutinante de dos componentes, que consiste en un componente de resina de fenol y un componente de poliisocianato, en el que el componente de resina de fenol comprende una resina de fenol con por lo menos dos grupos OH por molécula y el componente de poliisocianato comprende un poliisocianato con por lo menos dos grupos isocianato por molécula, y en el que por lo menos el componente de resina de fenol contiene un solvente, en el que el solvente para la resina de fenol comprende una
55 sustancia que es elegida de entre el grupo que comprende alquilsilicatos, oligómeros de alquilsilicatos y sus mezclas y/o el componente de poliisocianato contiene un solvente, que comprende una sustancia que es elegida de

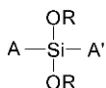
entre el grupo que comprende alquilsilicatos, oligómeros de alquilsilicatos y sus mezclas.

Como ya se describió previamente, el uso de resinas de fenol corrientes en sistemas de aglutinante para fundición conduce a problemas de molestia por olores, emisión de sustancias dañinas, formación de condensado, producción de gases y estabilidad térmica. Fue el objetivo de la presente invención, resolver individualmente o la totalidad de estos problemas, o por lo menos mitigarlos.

Este objetivo se logra de acuerdo con un primer aspecto, mediante el uso de una resina modificada de fenol como se define en las reivindicaciones, como aglutinante o componente de un aglutinante, en particular para la unión de materiales para moldear por fundición, en el que la resina modificada de fenol comprende unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o enlazadas (y por ello están modificadas) por ésteres del ácido ortosilícico, del ácido disilícico y/o uno o varios ácidos polisilícicos y/o en el que la resina modificada de fenol puede ser preparadas mediante reacción de grupos hidroxilo libres de una resina de fenol con uno o varios ésteres del ácido ortosilícico, del ácido disilícico y/o uno o varios ácidos polisilícicos. Al respecto, en general se prefieren los ésteres del ácido ortosilícico. Por reacción de grupos hidroxilo libres de una resina de fenol con uno o varios ésteres del ácido ortosilícico, del ácido disilícico y/o uno o varios ácidos polisilícicos surge regularmente una resina modificada de fenol, que comprende unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o enlazadas (y por ello están modificadas) por los ésteres del ácido ortosilícico, del ácido disilícico y/o uno o varios ácidos polisilícicos. En el sentido del presente texto, las unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o enlazadas (y por ello están modificadas) por ésteres del ácido ortosilícico, del ácido disilícico y/o uno o varios ácidos polisilícicos, son aquellas que contienen por lo menos una unidad estructural de la fórmula A-Si, en la que A representa una unidad de resina de fenol. En modificaciones preferidas (sin embargo no en todas) el átomo de silicio está unido con otras unidades de resina de fenol, en las que las unidades de resina de fenol pueden estar unidas una a otra adicionalmente de modo no representado. El átomo de silicio puede estar unido además con uno o varios grupos R-O-, en los que cada grupo R significa, independientemente de otros eventuales grupos R, un radical orgánico, preferiblemente alquilo C₁ a C₃₀ ramificado o no ramificado o arilo. Además, el átomo de silicio puede en cada caso estar unido mediante un puente de oxígeno con otros átomos de silicio, lo cual sin embargo no es preferido, cuando - como se discute posteriormente - debieran modificarse resol *o,o'*. En las resinas modificadas de fenol de acuerdo con la invención están unidos uno, varios, el número predominante o todos los mencionados ésteres del ácido ortosilícico, del ácido disilícico y de los ácidos polisilícicos con una, dos, tres, cuatro o más unidades de resina de fenol de la resina modificada de fenol. De acuerdo con la invención se prefiere el uso de la resina modificada de fenol como aglutinante o componente de un aglutinante en el procedimiento de *Cold-Box*, procedimiento de molde de máscara o procedimiento de poliuretano-Nobake. Se prefiere al máximo el uso de la resina modificada de fenol, aglutinante o componente de un aglutinante en el procedimiento de *Cold-Box*; esto es válido para todas las modificaciones de la resina modificada de fenol aclaradas a continuación.

De acuerdo con la invención está el uso de una resina modificada de fenol, en el que ésta comprende unidades de resol altas en *o,o'*, en el que se prefiere particularmente el uso de una resina modificada de fenol que comprende unidades de resol altas en *o,o'*, en las que uno, varias o todas las unidades de resina de fenol son unidades de resol altas en *o,o'* (uso de una resina de benciléter modificada).

Así mismo, se prefiere el uso de acuerdo con la invención de una resina modificada de fenol como se define en las reivindicaciones, en particular de una resina modificada de fenol como se denominó preferiblemente anteriormente, en el que ésta comprende unidades de resina de fenol, que están unidas por ésteres del ácido ortosilícico, en el que se prefieren de modo particular resinas modificadas de fenol, en las cuales uno, varios o el número predominante de las unidades de éster de ácido ortosilícico están unidas con exactamente dos unidades de resina de fenol. Las resinas de fenol usadas para ello contienen por consiguiente el siguiente elemento estructural:



Los radicales R son independientemente uno de otro radicales orgánicos, como se describió previamente; los grupos A y A' son independientemente uno de otro unidades de resina de fenol, que adicionalmente pueden estar unidos uno a otro de manera no representada.

Los efectos de la presente invención descansan por lo menos parcialmente en que átomos de silicio y unidades de resina de fenol están unidos uno a otro mediante enlaces covalentes, y forman unidades térmicamente muy estables. Por ello, se prefiere que tantos como sea posible de los enlaces de los átomos de silicio presentes en las resinas de fenol de acuerdo con la invención, estén unidos directamente a unidades de resina de fenol. Por ello, se prefiere un uso de acuerdo con la invención, en el que la resina modificada de fenol comprende unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o unidas (y por ello están modificadas) por ésteres del ácido ortosilícico, en las que 50 %, preferiblemente 80 %, de modo particular preferiblemente 90 % y de modo muy particular preferiblemente 98 % de los átomos de silicio presentes en la resina modificada de fenol están unidos con por lo menos una unidad de

resina de fenol. Por ello, además se prefiere un uso de acuerdo con la invención en el que la resina modificada de fenol comprende unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o unidas (y por ello están modificadas) por ésteres del ácido ortosilícico y/o en el que la resina modificada de fenol puede ser preparada mediante reacción de grupos hidroxilo libres de una resina de fenol con uno o varios ésteres del ácido ortosilícico.

5 En resinas modificadas de fenol que comprenden unidades de resina de fenol del ácido disilícico y/o uno o varios ácidos polisilícicos, los átomos de silicio allí presentes están potencialmente unidos con menos unidades de resina de fenol. Por ello, en el marco de la presente invención, su uso es menos preferido. También todo otro tipo de condensados, que surge por hidrólisis parcial y subsiguiente condensación de los ésteres de ácido ortosilícico, del ácido disilícico y/o uno o varios ácidos polisilícicos, es poco adecuado para la presente invención. Esto es válido
10 para todas las formas de realización descritas aquí, aunque no sin limitación para el uso de acuerdo con la invención en el procedimiento de *Cold-Box*. Se prefiere allí más bien en el caso individual el uso de acuerdo con la invención de una resina modificada de fenol, en particular una resina modificada de fenol como se denominó previamente como preferida, que comprende estas unidades de resina de fenol, que está unida mediante ésteres de ácido disilícico y/o uno o varios ácidos poli señora silícicos.

15 En resinas de fenol en las cuales los grupos OH fenólicos están formando éter con grupos alcoxi, estos grupos OH fenólicos no pueden estar unidos a átomos de silicio, debido al bloqueo. El uso de acuerdo con la invención de resinas modificadas de fenol, que contienen grupos OH fenólicos que están formando éter, es por ello así mismo menos preferido. Para el uso de las resinas de fenol de acuerdo con la invención como aglutinante y en particular para el uso como aglutinante para unir materiales para moldear por fundición, por regla general es necesario que
20 las resinas de fenol de acuerdo con la invención exhiban grupos OH libres y en particular grupos OH fenólicos libres. Por ello, se prefiere el uso de acuerdo con la invención de una resina modificada de fenol, en particular una resina modificada de fenol como se definió anteriormente como preferida, en el que la resina modificada de fenol contiene grupos OH libres, preferiblemente grupos OH fenólicos libres.

Se prefiere de modo particular el uso de una resina modificada de fenol, la cual puede ser preparada mediante un procedimiento en el cual grupos hidroxilo libres de una resina de fenol reaccionan con un tetraalquiléster de ácido ortosilícico, preferiblemente el tetraetiléster del ácido ortosilícico, de modo que da como resultado la resina modificada de fenol.
25

También es de acuerdo con la invención el uso de una resina modificada de fenol, que puede ser preparada mediante un procedimiento en el cual grupos hidroxilo libres de un resol alto en o,o' reaccionan con un tetraalquiléster de ácido ortosilícico, preferiblemente el tetraetiléster del ácido ortosilícico, de modo que da como resultado la resina modificada de fenol, como aglutinante o componente de un aglutinante, en particular para unir materiales para moldear por fundición.
30

Se prefiere al máximo del uso de una resina modificada de fenol, en el que la resina modificada de fenol puede ser preparada mediante un procedimiento en el cual grupos hidroxilo libres de un resol de fenol-formaldehído, alto en o,o' reaccionan con un tetraalquiléster del ácido ortosilícico, preferiblemente el tetraetiléster del ácido ortosilícico, de modo que da como resultado la resina modificada de fenol.
35

En algunas investigaciones se encontró que el uso de resinas de fenol que contienen silicio en una forma que por pirólisis conduce a la formación de residuos de SiO₂, como aglutinante o en otras aplicaciones conduce a propiedades ventajosas, sin perjudicar o sin perjudicar de manera digna de mencionarse otras propiedades
40 deseadas, en particular la resistencia de cuerpos moldeados fabricados con ellas. En particular, en su uso para la unión de materiales para moldear por fundición, se reducen los olores molestos, emisión de sustancias dañinas, formación de condensado y/o generación de gases y frecuentemente aumenta la estabilidad térmica. Al respecto, se prefiere cuando la parte predominante de los átomos de silicio está unida mediante por lo menos un enlace covalente con el resto de la resina de fenol. Lo mismo es válido para otras aplicaciones.

45 Así mismo, se prefiere el uso de acuerdo con la invención (como se describió previamente) de una resina modificada de fenol, en el que por calentamiento bajo aire a 1.000 °C en el horno mufla hasta masa constante, la resina modificada de fenol da como resultado un residuo de SiO₂ de 1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, preferiblemente 2 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, de modo particular preferiblemente 3 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, de modo muy particular preferiblemente 5 por ciento en peso a 25 por ciento en peso
50 y con máxima preferencia 7 por ciento en peso a 20 por ciento en peso, referido al peso de la masa usada de la resina modificada de fenol.

Además, se prefiere el uso de acuerdo con la invención (como se describió previamente) de una resina modificada de fenol, en el que la resina modificada de fenol puede ser preparada mediante reacción de grupos hidroxilo libres de una resina de fenol con uno o varios ésteres de ácido ortosilícico, del ácido disilícico y/o uno o varios ácidos polisilícicos en presencia de agua o dioles, en particular de dioles C₁-C₆, como por ejemplo elegidos de entre el grupo consistente en etilenglicol, 1,2 propanodiol, 1,3 propanodiol, 1,2 butanodiol, 1,3 butanodiol y 1,4 butanodiol.
55

5 En algunas formas de realización la adición de agua y/o dioles aumenta de modo sorprendente la fracción de silicio en la resina modificada de fenol. Bajo determinadas condiciones de reacción, la presencia de agua en la mezcla de reacción puede sin embargo conducir a la condensación de los ésteres de ácido ortosilícico, de ácido disilícico y/o uno o varios ácidos polisilícicos, lo cual es indeseable. El experto ajusta las condiciones de reacción mediante ensayos previos, de modo que se detiene una condensación o sólo tiene lugar en medida despreciable.

10 Otro objetivo de la invención se refiere a resinas modificadas de fenol como se definen en las reivindicaciones 8 a 11, que comprenden unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o unidas (y con ello modificadas) por ésteres del ácido ortosilícico y/o pueden ser preparadas mediante reacción de grupos hidroxilo libres de una resina de fenol (resina base) con uno o varios ésteres del ácido ortosilícico. Las resinas modificadas de fenol de acuerdo con la invención son en particular adecuadas para el uso de acuerdo con la invención.

15 Se prefieren resinas modificadas de fenol, que comprenden unidades de resina de fenol, que pueden ser preparadas mediante reacción de grupos hidroxilo libres de una resina de fenol (resina base) con uno o varios ésteres del ácido ortosilícico, en el que la resina de fenol (resina base) posee un promedio de número de unidades de fenol por molécula, mayor a 8, preferiblemente de 9 o más, de modo particular preferiblemente de 10 o más y de modo muy particular preferiblemente de 12 o más. Mediante la reacción de grupos hidroxilo libres de una resina de fenol con uno o varios ésteres del ácido ortosilícico surge regularmente una resina modificada de fenol, que comprende unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o unidas (y por ello están modificadas) por ésteres del ácido ortosilícico. Como se describió previamente, el uso de condensados del ácido ortosilícico es poco adecuado. Estas novedosas resinas modificadas de fenol son usadas preferiblemente en modo de acuerdo con la invención. Es de acuerdo con la invención una resina modificada de fenol, en la cual las unidades de resina de fenol son unidades de resol altas en o,o'. De modo particular se prefiere una resina modificada de fenol de acuerdo con la invención, que comprende unidades de resol altas en o,o', en las que uno, varias o todas las unidades de resina de fenol son unidades de resol altas en o,o'.

25 Se prefiere una resina modificada de fenol de acuerdo con la invención, en particular una resina modificada de fenol como se denominó previamente como preferida, en la que la resina modificada de fenol contiene grupos OH libres, preferiblemente grupos OH fenólicos libres.

30 Se prefiere también una resina modificada de fenol de acuerdo con la invención, preferiblemente una resina modificada de fenol denominada previamente como preferida, que comprende unidades de resina de fenol, que están unidas por ésteres de ácido ortosilícico, en las que uno o varios ésteres del ácido ortosilícico están unidos con exactamente dos unidades de resina de fenol.

De modo particular se prefiere una resina modificada de fenol de acuerdo con la invención, que puede ser preparada mediante un procedimiento en el cual grupos hidroxilo libres de una resina de fenol reaccionan con un tetraetiléster del ácido ortosilícico, preferiblemente un tetraetiléster del ácido ortosilícico, de modo que da como resultado la resina modificada de fenol.

35 Al respecto, se prefiere de modo particular preferiblemente una resina modificada de fenol (preferiblemente denominada previamente como preferida), que puede ser producida mediante un procedimiento en el cual grupos hidroxilo libres de un resol alto en o,o' reacciona con un tetraalquiléster del ácido ortosilícico, preferiblemente el tetraetiléster del ácido ortosilícico, de modo que da como resultado la resina modificada de fenol.

40 Se prefiere al máximo una resina modificada de fenol de acuerdo con la invención (preferiblemente denominada anteriormente como preferida), que puede ser preparada mediante un procedimiento en el cual grupos hidroxilo libre de un resol de fenol-formaldehído alto en o,o' reacciona con un tetraalquiléster del ácido ortosilícico, preferiblemente el tetraetiléster del ácido ortosilícico, de modo que da como resultado la resina modificada de fenol.

45 En particular se prefiere también una resina modificada de fenol de acuerdo con la invención (preferiblemente denominada anteriormente como preferida) con un valor de pH en el intervalo de 6,0-7,0. Para la determinación del valor de pH de la resina de fenol se procede como sigue: 1.) Se añaden 10 partes en peso de resina a 90 partes en peso de agua bidestilada (casi libre de iones) y se agita por aproximadamente 1 hora. 2.) Después de la agitación se deja sedimentar la capa de resina por aproximadamente 30 minutos y se separa por decantación la fase acuosa. 3. Se mide el valor de pH de la fase acuosa.

Las resinas modificadas de fenol definidas previamente se distinguen por elevada estabilidad al calor.

50 Otro objetivo de la presente invención se refiere a un sistema de aglutinante de dos componentes, consistente en un componente de resina de fenol y un componente de poliisocianato, en el que el componente de poliisocianato comprende un poliisocianato con por lo menos dos grupos isocianato por molécula y el componente de resina de fenol comprende una de las resinas modificadas de fenol de acuerdo con la invención definidas previamente. Al respecto, preferiblemente el componente de resina de fenol comprende una de las novedosas resinas modificadas

de fenol descritas previamente.

Se encontró de modo sorprendente que las resinas de benciléter (resoles altos en o,o') (las cuales son resinas típicas para la aplicación como resina base en el procedimiento de *Cold-Box*) reaccionan con ésteres del ácido ortosilícico, en particular tetraetilsilicatos, hasta dar resinas modificadas de fenol con propiedades sobresalientes, no esperadas.

Las resinas modificadas de fenol de acuerdo con la invención, que contienen grupos OH fenólicos en forma de éter, son poco preferidas. Con ello, en particular se prefieren resinas modificadas de fenol que no tienen grupos OH fenólicos formando éteres, en particular no contienen grupos OH fenólico formando éteres con radicales alquilo.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, otro objetivo se refiere por ello a un procedimiento para la preparación de una resina modificada de fenol, con la siguiente etapa:

-reacción de una resina de fenol (resina base) con por lo menos un éster del ácido ortosilícico, de modo que se tiene como resultado una resina modificada de fenol, en la cual unidades de resina de fenol están sustituidas o unidas por ésteres del ácido ortosilícico.

Se prefiere un procedimiento de acuerdo con la invención, como se define en las reivindicaciones 12 a 17, en el que la resina de fenol (resina base) posee un promedio del número de unidades de fenol por molécula de más de 8, preferiblemente de 9 o más, de modo particular preferiblemente de 10 o más y de modo muy particular preferiblemente de 12 o más. De modo particular se prefiere un procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de una resina modificada de fenol, con la siguiente etapa:

-reacción de una resina de fenol con por lo menos un éster del ácido ortosilícico, de modo que da como resultado una resina modificada de fenol, en la cual unidades de resina de fenol están sustituidas o unidas por ésteres del ácido ortosilícico,

en la que la resina de fenol (resina base) posee un promedio de número de unidades de fenol por molécula de más de 8, preferiblemente de 9 o más, de modo particular preferiblemente de 10 o más y de modo muy particular preferiblemente de 12 o más.

La reacción de esterificación de los ésteres de ácido silícico con la resina de fenol puede ocurrir usando un catalizador corriente. Por ejemplo, son adecuados ácidos Brønstedt, bases Brønstedt, ácidos Lewis, bases Lewis u óxidos metálicos. Son ejemplos de ácidos Brønstedt adecuados por ejemplo ácido acético, ácidos sulfónicos, en particular ácido paratoluenosulfónico, ácido benzoico, ácido propiónico y otros ácidos orgánicos. De modo particular se prefieren ácidos Brønstedt con un valor pK_A inferior o igual a 1. Como bases Brønstedt son adecuados por ejemplo alcoholatos (por ejemplo metilato de sodio) o aminas. Son ejemplos de ácidos Lewis adecuados los iones metálicos de los metales zinc, aluminio, titanio, cobalto, estaño, plomo, antimonio, arsénico, cerio, boro, cadmio y manganeso. Al respecto, los iones metálicos mencionados anteriormente pueden estar presentes en forma de sales de ácidos orgánicos, halogenuros o alcóxidos. Son ejemplos de óxidos adecuados los óxidos de los metales mencionados anteriormente. De modo particular se prefieren ácidos orgánicos, dibutil estañodilaurato, 2-etilhexanoato de estaño (II).

La ejecución de la reacción de la resina de fenol con el éster del ácido ortosilícico es realizada al respecto preferiblemente de modo que los grupos OH fenólicos de la resina de fenol no forman éter, en particular no a través del alcohol que surge en la transesterificación de éster del ácido ortosilícico. En lo sucesivo, en particular en los ejemplos, se indican para ello condiciones adecuadas de reacción. Dado el caso, el experto determina las condiciones adecuadas de reacción, mediante ensayos previos.

La ejecución de la reacción de la resina de fenol con el éster del ácido ortosilícico es realizada al respecto preferiblemente también de modo que los grupos OH y en particular los grupos OH fenólicos de la resina de fenol no son llevados completamente a reacción. Por ello, se prefiere un procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de una resina modificada de fenol, en particular una resina modificada de fenol como se denominó previamente como preferida, en la que la relación de grupos OH libres de la resina de fenol usada a los ésteres del ácido ortosilícico usados, es tal que la resina modificada de fenol resultante exhibe grupos OH libres, preferiblemente OH fenólicos libres.

Se prefiere un procedimiento para la preparación de una resina modificada de fenol, con la siguiente etapa: reacción de una resina de fenol con por lo menos un éster del ácido ortosilícico, de modo que da como resultado una resina modificada de fenol, en la cual unidades de resina de fenol están sustituidas o enlazadas por ésteres del ácido ortosilícico, en el que la reacción ocurre en ausencia de solventes apróticos polares, en particular dimetilformamida, preferiblemente sin adición de ningún solvente.

De modo sorprendente, bajo condiciones ácidas el TES reacciona respecto a los fenoles preferiblemente de modo

bifuncional, de modo que se sustituyen de modo casi estequiométrico dos de cuatro grupos etoxi. Esto se determina mediante balance de masas de etanol y TES. Sin embargo, mediante tiempos de reacción cortos y elevado exceso de TES se controla también la reacción de modo que se sustituye predominantemente sólo un grupo etoxi del TES. El promedio de peso molecular de la resina de fenol cambia sólo entonces en baja proporción. Lo correspondiente aplica para otros ésteres de ácido silícico.

Sin embargo, de modo sorprendente, también las resinas modificadas de fenol con elevada masa molar generadas de acuerdo con la invención se disuelven bien en ésteres del ácido ortosilícico, del ácido disilícico y los ácidos polisilícicos, en particular en TES. Por el contrario, las resinas de fenol se dejan diluir solo de manera limitada con TES. Por ello, en la práctica para resinas de fenol se usan cosolventes aparte de TES, para adquirir una viscosidad satisfactoria. Con muy altas masas molares puede también para las resinas modificadas de fenol generadas de acuerdo con la invención, ser necesaria o ventajosa la adición de cosolventes.

Una solución comprende

- una resina modificada de fenol de acuerdo con la invención como las descritas previa y posteriormente, así como
- un solvente elegido de entre el grupo consistente en los ésteres del ácido ortosilícico, del ácido disilícico y los ácidos polisilícicos.

De modo particular como solvente o componente de solvente se prefiere al respecto tetraetilsilicato (TES) así como ésteres de ácido silícico parcialmente condensados, con una fracción de SiO₂ de hasta 40 % en peso. El uso de tales soluciones para la fabricación de aglutinantes para unir materiales para moldear por fundición, conduce frecuentemente a mayor disminución de olores molestos, emisión de sustancias dañinas, formación de condensado, generación de gases y la estabilidad térmica en el procedimiento de fundición, respecto al uso de las resinas modificadas de fenol de acuerdo con la invención, sin los solventes mencionados previamente.

Preferiblemente, el ácido usado como catalizador, es neutralizado. Cuando no ocurren neutralización y dilución con TES (véase anteriormente y a continuación) en las resinas de benciléter ocurre frecuentemente una reacción adicional de los grupos OH libres de la resina, con TES. Con ello se reduce más el número de grupos OH libres en las resinas, de modo que en el caso individual muy pocos grupos OH pudieron estar disponible para uso adicional como aglutinante, en particular para una reacción con isocianatos (véase abajo). Además, en la reacción con TES surge etanol, el cual así mismo es indeseado, puesto que en la aplicación reacciona así mismo con isocianatos y con ello contrarresta el crecimiento molecular o la estabilidad del aglutinante.

En el caso de las resinas de benciléter, en presencia de un ácido no neutralizado ocurre adicionalmente la policondensación de la resina base inestable respecto al ácido.

En una destilación para la eliminación del alcohol pudo ocurrir además un entrecruzamiento de las unidades de resina de fenol, el cual condujera a la formación de gel (entrecruzamiento tridimensional; insoluble en todos los solventes; solamente hinchable) y finalmente a la resina en estado C (duroplasto con entrecruzamiento tridimensional) de la resina. Sin la neutralización después de la reacción de resinas de benciléter con TES puede ejecutarse la completa separación por destilación del alcohol formado además sólo difícilmente, puesto que la presencia de ácido, en particular con temperatura de destilación creciente, conduce de manera progresiva a la policondensación y con ello finalmente a la formación de gel de la resina. Incluso sin procedimiento de destilación, un producto no neutralizado (de resina de benciléter con TES) no es estable al almacenamiento, es decir el producto pasa después de sólo pocos días al estado C.

Como agentes de neutralización son adecuadas bases Brønsted y Lewis, en particular aminas. La masa molar del producto depende del punto de adición del agente neutralizante. Para evitar una concentración excesiva local y con ello una interferencia acompañante del producto, las aminas usadas como agente neutralizante son diluidas preferiblemente en etanol o TES. Las resinas modificadas de fenol de acuerdo con la invención comprenden por ello dado el caso productos de reacción de catalizador y agente de neutralización, incorporados en la matriz de resina de fenol, en particular sales de los ácidos para catálisis usados en la preparación. Preferiblemente las resinas modificadas de fenol de acuerdo con la invención neutralizadas exhiben un valor de pH en el intervalo de 6,0-7,0. Por regla general, sin neutralización la fase acuosa tiene un valor de pH de <4 (pH~3).

La generación de una resina modificada de fenol de acuerdo con la invención que va a ser usada, así como de resinas de comparación no de acuerdo con la invención ocurre preferiblemente en las siguientes etapas (la referencia sucesiva a TES debe ser entendida como ejemplo; de modo análogo se usan también otros ésteres de ácido silícico):

a. Preparación de la resina de fenol, como producto de adición y condensación de fenoles (forma pura o mezcla de fenol, cresol, y xilenol) y aldehídos (usualmente formaldehído). Se diferencian en novolacas (no de acuerdo con la invención, catalizada con ácido, F/P es inferior a 1), resoles (no de acuerdo con la invención, con catálisis alcalina,

F/P está en el intervalo de 1 a 3) y resoles altos en o,o' (de acuerdo con la invención, con catálisis por iones metálicos divalentes en medio ácido débil, catalizado usualmente con Zn^{2+} , F/P está en el intervalo de 1 a 2; también denominadas resinas de benciléter), en la que F/P refleja la relación molar de aldehído a fenol.

5 i. Las Novolacas (no de acuerdo con la invención) tienen con ello catálisis ácida y con son preparadas con déficit de formaldehído (F/P < 1, preferiblemente F/P < 0,9; de modo particular preferiblemente F/P < 0,75). La resina está construida sobre puentes de metileno. Antes de la reacción con TES comúnmente se separan por destilación el agua de reacción y fenol. Al respecto se usan preferiblemente novolacas con un promedio de masa Mw de 200 a 2.000, preferiblemente novolacas que poseen un promedio de número de unidades de fenol por molécula mayor a 8, preferiblemente de 9 o más, de modo particular preferiblemente de 10 o más y de modo muy particular 10 preferiblemente de 12 o más.

15 ii. Los resoles (no de acuerdo con la invención) son preparados mediante catálisis alcalina y con exceso de formaldehído (F/P 1 a 3). La resina está constituida por grupos metileno y contiene muchos grupos metilol terminales. Mediante el calor y la influencia ácida presenta autocurado. Por ello el agua no puede ser separada sin más por destilación. Tiene que ser separada mediante un proceso costoso. Por ejemplo en el documento GB 951.065 se describe la preparación de resoles anhidros mediante destilación azeotrópica.

20 iii. Los resoles altos en o,o' (de acuerdo con la invención) son preparados con iones metálicos divalentes (usualmente Zn^{2+}) mediante catálisis con ácidos débiles con exceso de aldehído (F/P de 1 a 2). La resina está construida sobre puentes de metileno y dibenciléter, los cuales se encuentran predominantemente en la posición orto de las unidades fenol. La resina es inestable frente a la influencia del calor y ácidos. El agua de reacción y una parte del monómero de fenol son retiradas comúnmente por destilación, antes de la reacción con TES.

b. adición a la resina base de una cantidad definida de tetraetilsilicato (TES)

c. dado el caso adición a la mezcla presente después de la etapa b. de una cantidad definida de un promotor de disolución (por ejemplo etanol)

25 d. adición de una cantidad definida de un catalizador, preferiblemente un ácido Brønstedt (preferiblemente ácido paratoluenosulfónico, PTS)

e. retención de la mezcla de reacción a una temperatura determinada por un tiempo definido;

f. dado el caso neutralización (la neutralización es frecuentemente necesaria en la reacción de resoles altos en o,o', sin embargo, para ello véase también abajo)

g. separación por destilación del etanol formado (para ello calentamiento y / o reducción de la presión)

30 h. dado el caso neutralización (en particular por subsiguiente dilución con TES)

i. dado el caso dilución final con TES del producto así preparado

35 Dependiendo del tipo de resina y aplicación, el experto elige una forma adecuada de operar, para obtener una resina con las propiedades deseadas. Los ejemplos concretos se indican abajo como ejemplos 1 a 4. A continuación se da adicionalmente un vistazo general respecto a la preparación de resinas de fenol con sililo, a base de novolacas (no de acuerdo con la invención) y resoles altos en o,o' (de acuerdo con la invención). Los datos son en cada caso ejemplo, son posibles desviaciones en el caso individual:

Tabla 1:

	Novolaca (no de acuerdo con la invención)	Resol (no de acuerdo con la invención)	Resol alto en o,o' (de acuerdo con la invención)
a) preparación de la resina base			
Formaldehído: Fenol	< 1,0	> 1,0	> 1,0

(continuación)

	Novolaca (no de acuerdo con la invención)	Resol (no de acuerdo con la invención)	Resol alto en o,o' (de acuerdo con la invención)
Catalizador	Ácido; preferiblemente ácido oxálico, antes de la reacción con TES neutralización ácida. En el caso del ácido oxálico también es posible descomposición a temperaturas de > 160 °C.	Bases, preferiblemente soda cáustica	Iones metálicos divalentes, en particular Zn ²⁺
Construcción de la resina	Puentes de metileno	Puentes de metileno, grupos metilol terminales	Puentes de metileno y metiléneter; grupos metilol terminales
Promedio de masa Mw	200 – 5.000 (preferiblemente 200-2.000, normalmente: 200-1.000)	140-3.000 preferiblemente: 140 -600	500 – 5.000 (normalmente: 500 - 1.000)
(Residuos de monómeros de fenol en las resina llegan al respecto así mismo en la determinación del promedio de masa molar)	Modulación mediante la relación P/F y funcionalidad de los monómeros	Modulación primaria mediante tiempo de condensación y temperatura de condensación	Modulación primaria mediante tiempo de condensación
Propiedad	Monómero termoplástico residual fenol < 1,0 %	Curado con calor y ácido	Curado con calor y ácido, monómero residual fenol ~ 8 %
Reacción con TES			
En particular ensayo con	o-cresol-fenol-novolaca,	Fenol-formaldehído - resol; o-cresol-formaldehído-resol	Fenol-formaldehído-resol alto en o,o'
	Mw=600	P/F = 1 : 1	P/F = 1 : 1,3; Mw = 800
b) relación de resina: TES (masa/masa) en los ejemplos	2 a 1; 4 a 1: buenos resultados en el procedimiento de <i>Cold-Box</i>	1 a 1	4 a 1; 2 a 1 o 1 a 1 eventualmente etanol como solvente; buenos resultados en el procedimiento de <i>Cold-Box</i>
c) catalizador	PTS	PTS	PTS

(continuación)

	Novolaca (no de acuerdo con la invención)	Resol (no de acuerdo con la invención)	Resol alto en o,o' (de acuerdo con la invención)
d) Temperatura	aproximadamente 130 °C la resina no es sensible a la temperatura.	aproximadamente 80 °C la resina base es sensible a la temperatura .	aproximadamente 90 °C la resina base es sensible a la temperatura.
d) fase de retención (necesaria,	Opcional.	Necesaria	Necesaria
cuando la neutralización 1 debiera ser ejecutada)	-Lento crecimiento molecular.	-Por regla general tiempo de retención < 60 minutos: la resina base condensa adicionalmente mediante la influencia ácida y tiende a la formación de gel.	- Reacción de siliación transcurre muy lentamente: 50 % de TES degradado en <2 minutos. por regla general tiempo de retención < 60 minutos: la resina base condensa nuevamente mediante la influencia ácida tiende a la formación de gel. buenos resultados en el procedimiento de <i>Cold-Box</i> con tiempo de retención de 30 minutos.
e) Neutralización 1	Opcional.	Importante, puesto que la resina base de otro modo reacciona nuevamente por el ácido y en la destilación forma gel.	Importante puesto que la resina base de otro modo reacciona nuevamente por el ácido y en la destilación forma gel.
f) destilación del etanol	Reducción de la presión a aproximadamente 7 kPa (70mbar). Posible aumento de la temperatura.		Reducción de la presión a aproximadamente 7 kPa (70mbar). Mantenimiento de la temperatura preferiblemente en 90 °C.
g) neutralización 2	Necesaria, en caso de subsiguiente dilución con TES	Bases, preferiblemente soda cáustica	Ya ocurre en e).

De acuerdo con la invención es un procedimiento (para la preparación de una resina modificada de fenol para el

uso de acuerdo con la invención), en el que la resina de fenol (resina base) es un resol alto en o,o'. Se prefiere un procedimiento para la preparación de una resina modificada de fenol, con la siguiente etapa: reacción de una resina de fenol con por lo menos un éster del ácido ortosilícico, de modo que da como resultado una resina modificada de fenol, en la cual unidades de resina de fenol están sustituidas o unidas por ésteres del ácido ortosilícico, en el que la reacción ocurre en ausencia de solventes polares apróticos, en particular dimetilformamida, preferiblemente sin adición de cualquier solvente.

De acuerdo con la invención de modo particular se prefiere para el uso de un resol alto en o,o' como resina base, un procedimiento de acuerdo con la invención con las siguientes etapas:

i. Preparación de una mezcla de reacción que comprende o consiste en un resol alto en o,o', por lo menos un tetraalquiléster del ácido ortosilícico y un ácido Brønstedt con un $pK_A \leq 5$, preferiblemente con un $pK_A \leq 3$ y de modo particular preferiblemente con un $pK_A \leq 1$, en la que la relación de cantidad de sustancia de silicio a peso usado de resina base está en el intervalo de 0,5 a 20,0 mol de Si por kg de resina base, preferiblemente en el intervalo de 1 a 5 mol Si por kg de resina base,

ii. Reacción de la mezcla a una temperatura en el intervalo de 20 a 150 °C, preferiblemente 20 a 120 °C, de modo particular preferiblemente 20 a 100 °C y de modo muy particular preferiblemente a 60 a 95 °C y un tiempo de reacción en el intervalo de 1 minuto a 20 horas, preferiblemente en el intervalo de 1 minuto a 2 horas y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 15 minutos a 45 minutos,

iii. Neutralización de la mezcla de reacción que reaccionó de acuerdo con la etapa ii,

vi. Separación por destilación del alcohol surgido por la reacción de acuerdo con la etapa ii y dado el caso un solvente de la mezcla de reacción neutralizada, a presión reducida.

Al respecto, la elección del tiempo de reacción en la etapa ii depende de la temperatura, del catalizador y del grado de reacción deseado. A elevadas temperaturas y largos tiempos de reacción aumenta la policondensación de la resina base en medida que ya no es aceptable, de modo que conduce a la formación de gel de la resina de benciléter y finalmente a la formación de resina C. Por el agua surgida en la policondensación aumenta de modo paralelo de manera indeseada, la formación de polisiloxano. Si la mezcla de reacción no es neutralizada, ocurre la formación de resina C, después de algunos días también a temperatura ambiente. Por ello, el experto elige condiciones adecuadas de reacción, que él determina dado el caso mediante ensayos previos.

Así mismo, se prefiere un procedimiento de acuerdo con la invención (preferiblemente de acuerdo con una de las alternativas divulgadas previamente), en el que la resina de fenol es elegida de entre el grupo consistente en fenol-formaldehído-resol alto en o,o'.

En el procedimiento descrito anteriormente, de acuerdo con un primer aspecto de la invención (para la preparación de una resina modificada de fenol para usos de acuerdo con la invención) de manera ventajosa el experto, para una fuerza ácida decreciente del ácido Brønstedt usado, prolonga la duración de reacción y a la inversa.

De modo particular se prefiere un procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de resinas modificadas de fenol como se describió anteriormente, en el que la reacción de resinas de benciléter con un éster del ácido ortosilícico, del ácido disilícico y/o uno o varios ácidos polisilícicos (por ejemplo TES) es ejecutada a una temperatura de 60 °C o menor. Mediante ello se minimiza la formación de etiléteres en la resina y aumenta la fracción de silicio en la resina modificada de fenol. Esto es ventajoso para resinas de benciléter, puesto que estas poseen grupos metilol, los cuales pueden estar formando éteres y los cuales son inestables respecto a los ácidos y el calor. En particular a bajas temperaturas de aproximadamente 60 °C y menos, ocurre sólo en medida comparativamente baja la reacción de policondensación incluso en presencia de ácidos neutralizados, de modo que el aumento de masa molar debido a la baja policondensación de la resina base sólo ocurre muy lentamente. Por ello, en resinas de benciléter puede eliminarse una parte del etanol mediante aplicación de un vacío y se eleva el número de átomos de silicio enlazados a unidades de resina de fenol, por desplazamiento del equilibrio de reacción.

Como se describió previamente, la adición de agua o dioles en la preparación de las resinas modificadas de fenol de acuerdo con la invención puede conducir a un aumento de la fracción de silicio en la resina modificada de fenol, lo cual por regla general es deseado. Sin embargo, en algunas formas de realización el agua en cantidades mayores puede perturbar también la reacción, puesto que puede hidrolizar los ésteres de ácido silícico. Además, los productos de la hidrólisis pueden entonces condensar nuevamente hasta dar polisiloxanos u otros compuestos, los cuales bajo ciertas circunstancias pueden precipitar también desde la mezcla de reacción. Aparte de ello, los condensados poseen menos posiciones de enlace, que pueden reaccionar con unidades de resina de fenol y por ello son menos preferidos. No obstante, en algunas investigaciones propias se observó que por lo menos para cantidades de agua < 1 mol de agua por mol de TES no se presenta ninguna precipitación, en particular ninguna

precipitación de polisiloxanos. Por ello se prefiere usar resinas de fenol pobres en agua o anhidras. La preparación de resoles pobres en agua o anhidros es descrita por ejemplo en el documento GB 951.065. Mediante ensayos previos sencillos el experto establece cuál es el contenido adecuado o máximo de agua para las resinas de fenol.

5 De modo sorprendente se encontró que en la preparación del núcleo mediante la aplicación del procedimiento de *Cold-Box* con resinas modificadas de fenol que van a ser usadas de acuerdo con la invención, puede usarse una mezcla de resina / poliisocianato con un considerable exceso de resina para (en comparación con sistemas de aglutinante de dos componentes comunes en el mercado a base de resina de fenol y poliisocianato) la misma fracción total de aglutinante. Con ello, en formas preferidas de realización es posible usar MDI puro como componente de poliisocianato.

10 Otro objetivo de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención se refiere por ello a un procedimiento para la preparación de un molde curado de fundición o un núcleo curado de fundición de acuerdo con el procedimiento de *Cold-Box*, con las siguientes etapas:

i. fabricación de una mezcla que comprende o consiste en una resina modificada de fenol que va a ser usada de acuerdo con la invención, un poliisocianato (por ejemplo un diisocianato) y un material para moldear,

15 ii. moldeo de la mezcla hasta dar un molde de fundición o un núcleo para fundición y

iii. curado de la mezcla moldeada, usando dado el caso un catalizador.

Para ello se prefiere de modo particular un procedimiento, en el que antes de la fabricación de la mezcla (es decir antes de la etapa i)) se disuelven la resina modificada de fenol y/o el poliisocianato en un solvente, preferiblemente el tetraetiléster del ácido ortosilícico. Preferiblemente por lo menos una parte de la cantidad total presente de tetraetiléster del ácido ortosilícico ya había sido usada en la preparación de la resina modificada de fenol; esta parte puede estar presente como el denominado monómero residual en la resina modificada de fenol, la cual debería estar disuelta.

20

Al respecto, otra forma preferida de realización es un procedimiento en el cual en la etapa iii se usa un catalizador, en el que el catalizador es una amina, preferiblemente trietilamina, dimetiletamina o dimetilisopropilamina, la cual es usada preferiblemente en forma gaseosa.

25

En el procedimiento mencionado anteriormente para la fabricación de un molde curado de fundición o un núcleo curado de fundición, es muy buena la capacidad para fluir de la mezcla que comprende o consiste en una resina modificada de fenol como se definió previamente (preferiblemente una de las novedosas resinas modificadas de fenol), un poliisocianato y un material para moldear, lo cual conduce a una mejor compresibilidad de la mezcla. Esto es ventajoso en el moldeo de la mezcla hasta dar el molde de fundición o el núcleo de fundición.

30

En el procedimiento mencionado previamente para la fabricación de un molde curado de fundición o un núcleo curado para fundición se prefiere de modo particular el uso de una resina modificada de fenol, en el que uno, varias o la totalidad de las unidades de resina de fenol unidas mutuamente son unidades de resol alto en o, o', puesto que en el uso de tales resinas modificadas de fenol de acuerdo con la invención, como aglutinante para arena, comparadas con las mezclas convencionales de arena, las mezclas de arena fabricadas a partir de ellas, se distinguen por un periodo de vida alargado.

35

De acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, un objetivo relacionado se refiere a un molde curado de fundición o un núcleo curado de fundición, que comprende un molde y un aglutinante curado (de acuerdo con la invención), en el que el aglutinante comprende unidades de resina de fenol, que pueden estar sustituidas y/o enlazadas por ésteres del ácido ortosilícico, del ácido disilícico y/o uno o varios ácidos polisilícicos, en particular como se define en la reivindicación 18. Respecto a las modificaciones preferidas del aglutinante y el procedimiento para su fabricación, es válido de modo correspondiente lo dicho anteriormente.

40

Los moldes curados de fundición y núcleos curados de fundición de acuerdo con la invención exhiben por regla general perfiles similares de resistencia a los de los moldes curados de fundición o núcleos curados de fundición, que fueron fabricados usando aglutinantes convencionales.

45

Las investigaciones sobre la generación de gas con ayuda de mediciones de presión de gas, muestran que los moldes curados de fundición y núcleos curados de fundición de acuerdo con la invención exhiben otra característica de la generación de gases, comparados con los moldes y núcleos de fundición de acuerdo con el estado de la técnica (véase ejemplo 2 de aplicación técnica). En contraste con los sistemas convencionales, que muestran comúnmente después de la inmersión en aluminio líquido dos máximos de presión de gas después de 30 a 50 segundos y 60 a 80 segundos, los moldes de fundición y núcleos de fundición de acuerdo con la invención exhiben en investigaciones propias sólo un máximo después de un transcurso de tiempo de 30 a 55 segundos. Además la cantidad total de gas liberado es claramente inferior comparada con la de los sistemas convencionales.

50

La elevada presión de gas y oscilaciones de presión del gas en los sistemas convencionales conducen frecuentemente a errores por gas. Cuando los objetos moldeados que tienen errores por gas, son fabricados con moldes curados de fundición y núcleos curados de fundición convencionales, pueden con ello ser hechos frecuentemente sin errores por gas, por uso de aglutinantes que van a ser usados de acuerdo con la invención.

5 Estos hallazgos son confirmados mediante investigaciones con ayuda del análisis termogravimétrico (TGA), en el cual los moldes de fundición y núcleos de fundición de acuerdo con la invención exhiben a temperaturas más elevadas que las de los sistemas convencionales, un significativo máximo en la gráfica de pérdida de masa por unidad de tiempo (véase ejemplo 3 de aplicación técnica). Tampoco en este gráfico ocurre ningún segundo máximo pronunciado, como es el caso de los sistemas convencionales. Al respecto, la pérdida total de masa en el caso de sistemas convencionales es aproximadamente 69 %, mientras los sistemas de acuerdo con la invención exhiben una pérdida total de masa de sólo aproximadamente 61 %. En la comparación esto significa que en moldes y núcleos de fundición de acuerdo con la invención, en comparación con los sistemas convencionales, queda 26 % más de residuo. Como consecuencia de ello, la emisión total baja claramente.

15 Una prueba de aplicación técnica con el pestillo de flexión en el procedimiento de molde enmascarado, muestra además que los moldes curados de fundición y núcleos curados de fundición de acuerdo con la invención, en comparación con moldes y núcleos de fundición de acuerdo con el estado de la técnica, exhiben un nivel similar de resistencia a la flexión (véase ejemplo 4 de aplicación técnica). Al respecto en la fabricación de los moldes de fundición y núcleos de fundición, en comparación con los sistemas estándar, se reduce claramente el olor.

20 Con ello, la presente invención se refiere - como se mencionó - en particular al uso de una resina modificada de fenol como

-aglutinante o componente de un aglutinante, en particular para unir materiales para moldear por fundición,

sin embargo, también al uso como

-aglutinante para materiales aislantes, en particular como aglutinante para materiales aislantes de fibra de vidrio,

25 -material para moldear o componente de un material para moldear, en particular como resina técnica, por ejemplo como resina para discos abrasivos y/o como material de unión

-aislante o componente de un aislante, en particular como aislante eléctrico o como componente de él y preferiblemente como material base para la fabricación de placas conductoras (platinas), como aislante de placas conductoras o como aislante de elementos semiconductores u otros elementos estructurales que encuentran aplicación en la industria de los semiconductores, o como

30 -laca o componente de una laca,

en la que la resina modificada de fenol comprende unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o unidas por ésteres del ácido ortosilícico, del ácido disilícico y/o uno o varios ácidos polisilícicos. Esto aplica en cada caso de modo correspondiente a lo dicho anteriormente.

35 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, los objetivos mencionados previamente de acuerdo con la invención se logran mediante el uso de una resina modificada de fenol como se define las reivindicaciones, como aglutinante o componente de un aglutinante, en particular para unir materiales para moldear por fundición, en el que la resina modificada de fenol comprende unidades de resina de fenol, que pueden ser sustituidas y/o unidas (y por ello están modificadas) por ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol son reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos y/o en el que la resina modificada de fenol puede ser preparadas mediante reacción de grupos hidroxilo libres de una resina de fenol con uno o varios ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos.

45 En el sentido de la presente invención, los ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol son reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos (denominados en lo sucesivo también como "ésteres modificados"), son compuestos de la fórmula $R^1_nSi(OR)_{4-n}$, en la que $n = 1, 2$ o 3 , en la que cada grupo R es independientemente de otros eventuales grupos R un radical orgánico, preferiblemente alquilo C_1 a C_{30} ramificado o no ramificado o arilo, como se define de modo correspondiente en relación con el primer aspecto. Para ello R^1 es un radical hidrocarburo sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado y los radicales R^1 son en el caso de $n = 2$ o 3 iguales o diferentes. Preferiblemente los radicales R^1 son alquilo C_1 a C_{30} sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado o arilo sustituido o no sustituido y de modo particular preferiblemente alquilo C_1 a C_6 sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado o arilo C_6 a C_{10} sustituido o no sustituido. De modo principal se prefiere alquilo C_1 a C_6 no sustituido, ramificado o no ramificado o fenilo no sustituido. A su vez, metilo y etilo son preferidos de modo particular. Los radicales hidrocarburo pueden estar sustituidos por ejemplo por grupos

elegidos de entre el grupo consistente en grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos amino, que adicionalmente dado el caso está sustituidos por uno o dos grupos alquilo o arilo, grupos trialkilamonio, grupos mercapto, grupos vinilo, grupos 3-glicidoxi y grupos epoxi, en los que los grupos alquilo son preferiblemente grupos alquilo C₁- a C₆.

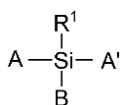
De modo particular se prefieren ésteres modificados elegidos de entre el grupo consistente en monoalkiltrialcoxisilanos, dialquildialcoxisilanos, trialquilmonoalcoxisilanos, monoariltrialcoxisilanos, diarildialcoxisilanos y triarilmonoalcoxisilanos, en los que los grupos alquilo son preferiblemente grupos alquilo C₁ a C₆. Se prefieren ésteres modificados elegidos de entre el grupo consistente en metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltripropoxisilano, metiltributoxisilano, etiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, etiltrietoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-propiltrietoxisilano, isopropiltrimetoxisilano, isopropiltrietoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrietoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3,4-epoxycyclohexiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltrietoxisilano, dimetoxidimetilsilano, dietoxidimetilsilano, dietildimetoxisilano y dietildietoxisilano.

Mediante la reacción de grupos hidroxilo libres de una resina de fenol con uno o varios ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, surge regularmente una resina modificada de fenol, que comprende unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o enlazadas (y por ello están modificadas) por ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol son reemplazados por radicales hidrocarburos sustituidos o no sustituidos. En el sentido del presente texto, las unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o enlazadas (y por ello están modificadas) por ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, son aquellas que contienen por lo menos una unidad estructural de la fórmula A-Si, en la que A representa una unidad de resina de fenol. En modificaciones preferidas (aunque no en todas), el átomo de silicio está unido con otras unidades de resina de fenol, en las que las unidades de resina de fenol pueden estar unidas adicionalmente una a otra, de manera no representada. Sin embargo, según el segundo aspecto de la presente invención, el átomo de silicio está en todo caso unido con 1, 2 o 3 radicales R¹ hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, en el que cada R¹ es definido independientemente de otros eventuales grupos R¹ como se describió previamente. Además, el átomo de silicio puede estar unido con uno o varios grupos R-O-, en los que cada grupo R es independientemente de otros eventuales grupos R, como se definió previamente. Además, el átomo de silicio puede en cada caso estar unido mediante un puente de oxígeno con otros átomos de silicio. En las resinas modificadas de fenol de acuerdo con la invención, uno, varios, el número predominante o la totalidad de los mencionados ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, están unidos con una, dos o tres unidades de resina de fenol de la resina modificada de fenol.

De acuerdo con la invención se prefiere el uso de la resina modificada de fenol como aglutinante o componente de un aglutinante, en el procedimiento de *Cold-Box*, procedimiento de molde enmascarado o procedimiento de poliuretano-nobake. Se prefiere al máximo el uso de la resina modificada de fenol como aglutinante o componente de un aglutinante en el procedimiento de *Cold-Box*; esto es válido para todas las modificaciones aclaradas a continuación de la resina modificada de fenol.

De acuerdo con la invención es el uso de una resina modificada de fenol, en el que ésta comprende unidades de resol alto en o,o', en el que de modo particular se prefiere el uso de una resina modificada de fenol, que comprende unidades de resol alto en o,o', en el que uno, varias o la totalidad de las unidades de resina de fenol son unidades de resol alto en o,o' (uso de una resina modificada de benciléter).

Así mismo, se prefiere el uso de acuerdo con la invención de una resina modificada de fenol de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención, como se define en las reivindicaciones, en particular una resina modificada de fenol como se denominó previamente como preferida, en la que ésta comprende unidades de resina de fenol, que está enlazadas por ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, en los que en particular se prefieren resinas modificadas de fenol en las cuales uno, varios o el número predominante, de unidades de éster de ácido ortosilícico, en los cuales 1 o 2 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, están enlazados con exactamente dos unidades de resina de fenol. Las resinas de fenol usadas para ello contienen por consiguiente el siguiente elemento estructural:



B es OR o R¹. R y R₁ son como se describió previamente. Los grupos A y A' son independientemente uno de otro unidades de resina de fenol, que adicionalmente pueden estar enlazados mutuamente de manera no representada.

Los efectos de la presente invención descansan presumiblemente por lo menos parcialmente en que átomos de

silicio y unidades de resina de fenol están unidos uno a otro mediante enlaces covalentes, y forman unidades térmicamente muy estables. Por ello, se prefiere que tantos como sea posible de los enlaces de los átomos de silicio presentes en las resinas de fenol de acuerdo con la invención, estén unidos directamente con unidades de resina de fenol. Por ello, se prefiere un uso de acuerdo con la invención, en el que la resina modificada de fenol comprende unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o enlazadas por ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, en los que 50 %, preferiblemente 80 %, de modo particular preferiblemente 90 % y de modo muy particular preferiblemente 98 % de los átomos de silicio presentes en la resina modificada de fenol están unidos con por lo menos una unidad de resina de fenol. Los condensados que surgen por hidrólisis parcial y subsiguiente condensación de ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, son menos adecuados para el uso de acuerdo con la presente invención, puesto que aquí por lo menos algunas de las valencias de los átomos de silicio no pueden estar unidos con unidades de resina de fenol. Esto es válido para todas las formas de realización descritas aquí.

En unidades de resina de fenol, en las cuales grupos OH fenólicos están formando éteres con grupos alcoxi, estos grupos OH fenólicos, debido al bloqueo, no pueden estar unidos a átomos de silicio. El uso de acuerdo con la invención de resinas modificadas de fenol que contienen grupos OH fenólicos que forman éter, es por ello así mismo menos preferido.

Se prefiere de modo particular el uso de una resina modificada de fenol, que puede ser preparada mediante un procedimiento en el cual grupos hidroxilo libres de una resina de fenol reaccionan con un dialquildialcoxisilano, preferiblemente con dietoxidimetilsilano, de modo que da como resultado la resina modificada de fenol.

Está de acuerdo con la invención también el uso de una resina modificada de fenol, que puede ser preparada mediante un procedimiento en el cual grupos hidroxilo libre de un resol alto en o,o', reacciona con un dialquildialcoxisilano, preferiblemente con dietoxidimetilsilano, de modo que dan como resultado la resina modificada de fenol, como aglutinante o componente de un aglutinante, en particular para la unión de materiales para moldear por fundición.

Se prefiere al máximo el uso de una resina modificada de fenol, en el que la resina modificada de fenol puede ser preparada mediante un procedimiento en el cual grupos hidroxilo libres de un resol alto en o,o' de fenol-formaldehído reacciona con un dialquildialcoxisilano, preferiblemente con dietoxidimetilsilano, de modo que da como resultado la resina modificada de fenol.

En particular se prefiere también una resina modificada de fenol de acuerdo con la invención (denominada previamente como preferida) con un valor de pH en el intervalo de 6,0-7,0.

En investigaciones propias se encontró que el uso de resinas de fenol, que contienen silicio en una forma que por pirólisis conduce a la formación de residuos de SiO₂, como aglutinante o en otras aplicaciones, conduce a propiedades ventajosas, sin perjudicar o sin perjudicar en medida digna de mencionarse otras propiedades deseadas, en particular la resistencia de cuerpos moldeados fabricados con ellas. En particular, en su uso para la unión de materiales para moldear por fundición, se reducen las molestias por olor, la emisión de sustancias dañinas, la formación de condensado y/o la generación de gases y frecuentemente aumenta la estabilidad térmica. Al respecto, se prefiere cuando la parte predominante de los átomos de silicio está unida mediante por lo menos un enlace covalente con el resto de la resina de fenol. Lo mismo es válido para otras aplicaciones.

Así mismo, se prefiere el uso de acuerdo con la invención (como se describió previamente) de una resina modificada de fenol, en el que por calentamiento bajo aire a 1.000 °C en el horno mufla hasta masa constante, la resina modificada de fenol da como resultado un residuo de SiO₂ de 1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, preferiblemente 2 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, de modo particular preferiblemente 3 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, de modo muy particular preferiblemente 5 por ciento en peso a 25 por ciento en peso y con máxima preferencia 7 por ciento en peso a 20 por ciento en peso, referido al peso de la masa usada de resina modificada de fenol.

Si el residuo de SiO₂ (y con ello la fracción de silicio enlazado en la resina modificada de fenol) es muy bajo, entonces los efectos ventajosos de la presente invención no son suficientemente pronunciados. Esto es válido en particular para la reducción de gases de escape en procesos de fundición. Si el residuo de SiO₂ es muy alto, entonces la acción de las resinas modificadas de fenol como aglutinante, no siempre es suficiente.

Otro objetivo de la presente invención se refiere a resinas modificadas de fenol, que comprenden unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o enlazadas (y con ello modificadas) por ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos y/o pueden ser preparadas mediante reacción de grupos hidroxilo libres de una resina de fenol con uno o varios ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo

sustituídos o no sustituidos. Se prefieren las novedosas resinas modificadas de fenol, que comprenden unidades de resina de fenol, que pueden ser preparadas mediante reacción de grupos hidroxilo libres de una resina de fenol (resina base) con uno o varios ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, en las que la resina de fenol (resina base) posee un promedio de número de unidades de fenol por molécula mayor a 8, preferiblemente de 9 o más, de modo particular preferiblemente de 10 o más y de modo muy particular preferiblemente de 12 o más. Mediante reacción de grupos hidroxilo libres de una resina de fenol con uno o varios ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, surge regularmente una resina modificada de fenol, que comprende unidades de resina de fenol que están sustituidas y/o enlazadas (y por ello están modificadas) por ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos. Estas resinas modificadas de fenol son usadas preferiblemente de modo de acuerdo con la invención. Está de acuerdo con la invención una resina modificada de fenol, en la cual las unidades de resina de fenol son unidades de resol alto en o,o'. De modo particular se prefiere una resina modificada de fenol de acuerdo con la invención, que comprende unidades de resol alto en o,o', en la que una, varias o la totalidad de las unidades de resina de fenol son unidades de resol alto en o,o'. Se prefiere al máximo una resina modificada de fenol,

que comprende unidades de resol alto en o,o', que están sustituidas y/o enlazadas por ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos,

y/o

que pueden ser preparadas por reacción de grupos hidroxilo libres de una resina de fenol con uno o varios ésteres de ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos,

y en la que por calentamiento bajo aire a 1.000 °C en el horno mufla hasta masa constante, la resina modificada de fenol da como resultado un residuo de SiO₂ en el intervalo de 2 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, referido al peso de la masa usada de resina modificada de fenol.

Se prefiere una resina modificada de fenol, que comprende unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o enlazadas mediante ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburos sustituidos o no sustituidos, en el que 50 %, preferiblemente 80 %, de modo particular preferiblemente 90 % y de modo muy particular preferiblemente 98 % de los átomos de silicio presentes en la resina modificada de fenol están enlazados con por lo menos una unidad de resina de fenol. Las resinas modificadas de fenol que contienen condensados o que fueron preparadas a partir de ellos, que surgen por hidrólisis parcial y subsiguiente condensación de los ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, son menos adecuadas para la presente invención, puesto que aquí por lo menos algunas de las valencias de los átomos de silicio no pueden estar enlazadas con unidades de resina de fenol. Esto es válido para todas las formas de realización descritas aquí.

Se prefiere también una resina modificada de fenol de acuerdo con la invención, preferiblemente una resina modificada de fenol denominada previamente como preferida, que comprende unidades de resina de fenol que están enlazadas por ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1 o 2 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, en los que uno o varios ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1 o 2 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, están enlazados con exactamente dos unidades de resina de fenol.

De modo particular se prefiere una resina modificada de fenol de acuerdo con la invención, que puede ser preparada mediante un procedimiento en el cual grupos hidroxilo libres de una resina de fenol reaccionan con un dialquildialcoxisilano, preferiblemente con dietoxidimetilsilano, de modo que dan como resultado la resina modificada de fenol.

Al respecto, se prefiere de modo particular una resina modificada de fenol de acuerdo con la invención (denominada previamente preferiblemente como preferida), que puede ser preparada mediante un procedimiento en el cual grupos hidroxilo libre de un resol alto en o,o' reaccionan con un dialquildialcoxisilano, preferiblemente con dietoxidimetilsilano, de modo que dan como resultado la resina modificada de fenol.

Se prefiere al máximo una resina modificada de fenol de acuerdo con la invención (denominada previamente preferiblemente como preferida), que puede ser preparada mediante un procedimiento en el cual grupos hidroxilo libres de un resol alto en o,o' fenol-formaldehído reaccionan con un dialquildialcoxisilano, preferiblemente con dietoxidimetilsilano, de modo que da como resultado la resina modificada de fenol.

Las resinas modificadas de fenol previamente definidas se distinguen por elevada estabilidad al calor.

Otro objetivo de la invención se refiere a un sistema de aglutinante de dos componentes, consistente en un componente de resina de fenol y un componente de poliisocianato, en el que el componente de poliisocianato comprende de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención un poliisocianato con por lo menos dos grupos isocianato por molécula y el componente de resina de fenol comprende una de las resinas modificadas de fenol de acuerdo con la invención definidas previamente. Al respecto, de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención, preferiblemente el componente de resina de fenol comprende una de las novedosas resinas modificadas de fenol descritas previamente.

Se encontró de modo sorprendente que las resinas de benciléter (resoles altos en o,o') (que son normalmente resinas para la aplicación como resina base en el procedimiento de *Cold-Box*) reaccionan con ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1 o 2 radicales alcohol son reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, en particular dietoxidimetilsilano, hasta dar resinas modificadas de fenol con propiedades sobresalientes, no esperadas.

Por ello, otro objetivo de acuerdo con un segundo aspecto de la invención es un procedimiento para la preparación de una resina modificada de fenol, con la siguiente etapa:

-reacción de una resina de fenol con por lo menos un éster del ácido ortosilícico, en el cual 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, de modo que da como resultado una resina modificada de fenol, en la cual unidades de resina de fenol están sustituidas o enlazadas por ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1 o 2 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos.

Para la reacción (reacción de transesterificación) de los ésteres de ácido silícico con la resina de fenol, para la fabricación del núcleo, para el procedimiento de fabricación de un molde curado de fundición o un núcleo curado de fundición, para los moldes curados de fundición o núcleos curados de fundición en sí mismos, para el uso de las soluciones de las resinas de fenol de acuerdo con la invención y las soluciones en sí mismas, es válido en lo que resta en cada caso lo dicho para el primer aspecto de modo correspondiente (con las enmiendas necesarias) comenzando en la página 10 con las palabras "la reacción de transesterificación de los ésteres de ácido silícico con la resina de fenol", y terminando en la página 21, con las palabras "al respecto, en la fabricación del molde de fundición y núcleos de fundición, en comparación con sistemas estándar, se reduce claramente el olor". Al respecto, el concepto "ésteres del ácido ortosilícico" se reemplaza de manera análoga por "ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol son reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos". "Tetraalquilésteres del ácido ortosilícico" se reemplaza de manera análoga por "tetraalquilésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol son reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos". "TES" es reemplazado por "dietoxidimetilsilano", en tanto no se use como solvente.

Un ejemplo concreto de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención para la reacción de una resina de fenol con un éster del ácido ortosilícico, en el cual 1, 2 o 3 radicales alcohol son reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, se indica en lo sucesivo como ejemplo 5.

El segundo aspecto de la presente invención se refiere con ello - como se mencionó - en particular al uso de una resina modificada de fenol como

-aglutinante o componente de un aglutinante, en particular para unir materiales para moldear por fundición,

sin embargo además también al uso como

-aglutinante para material aislante, en particular como aglutinante para material aislante de fibra de vidrio,

-sustancia para moldear o componente de una sustancia para moldear, en particular como resina técnica, por ejemplo como resina para discos abrasivos y/o como material compuesto

-aislante o componente de un aislante, en particular como aislante eléctrico o como componente de él y preferiblemente como material base para la fabricación de placas conductoras (platinas), como aislante de placas conductoras o como aislamiento de elementos semiconductores u otros elementos constituyentes que encuentran aplicación en la industria de semiconductores, o como

-laca o componente de una laca,

en los que la resina modificada de fenol comprende unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o enlazadas por ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos. Lo dicho anteriormente es válido en cada caso de modo correspondiente.

Indicación general

El lineamiento del presente documento en aspectos individuales, formas preferidas de realización y asuntos no debería servir para referirse a las aplicaciones descritas en estos aspectos, formas de realización y asuntos sólo sobre estos aspectos, estas formas de realización o estos asuntos. Muchas aplicaciones y con ello correspondientes usos, procedimientos y resinas modificadas de fenol son factibles por medio del procedimiento de acuerdo con la invención también con otros rasgos, diferentes a los descritos en la respectiva forma de realización preferida. Regularmente, las correspondientes posibilidades de uso se generalizan también mediante la forma de realización de acuerdo con la invención preferida en cada caso, fuera del marco de la forma más general de la invención, de modo que bajo el respectivo aspecto, la respectiva forma de realización preferida o el asunto, las combinaciones descritas de rasgos solamente representan una variante preferida del pensamiento de acuerdo con la invención. Además, es claro para el experto que también los aspectos, formas de realización y asuntos o medidas/rasgos individuales de los aspectos, formas de realización y asuntos individuales se combinan mutuamente, dependiendo del objetivo de la aplicación. Algunas resinas de fenol, aplicaciones o procedimientos de acuerdo con la invención satisfacen simultáneamente también los rasgos/funciones de más de una forma preferida de realización.

A continuación se aclara en más detalle la invención, mediante los ejemplos:

Ejemplos:

A continuación, las abreviaturas representan: "GT", partes en peso, "MDI", metilen-bis-(fenilisocianato), TES, tetraetilsilicato y "PTS", ácido paratoluenosulfónico.

Los tipos de arena "H32" y "H33" son obtenibles de la compañía Quarzwerke en 50226 Frechen, Alemania.

Procedimientos analíticos:

Determinación del residuo

Para la determinación del residuo se introducen 2 g de una resina bajo atmósfera normal en un horno mufla calentado previamente a 1.000 °C y se mantiene a esta temperatura hasta obtener peso constante. Se pesa el residuo.

Determinación del número de OH

Se pesan 0,8 g - 1,2 g resina de fenol con una exactitud de 0,1 mg en un matraz redondo de 250 ml. Antes de pesar se calienta el material de muestra en microondas por el tiempo necesario para que la resina se deje mezclar fácilmente (aproximadamente 30-60 s). Se añaden 10 ml de una mezcla de 78,5 ml de piridina y 21,5 ml de anhídrido acético. Se calientan las muestras bajo reflujo con ayuda de una manta de calentamiento a 100 +/- 1 °C y se mantiene por 1 hora a esta temperatura. Se dejan enfriar las muestras lentamente hasta temperatura ambiente, sin usar un enfriamiento adicional. A través del enfriador se añaden 5 ml de o-diclorobenceno y 5 ml de agua, después de ello se deja enfriar nuevamente la mezcla (1 a 2 minutos). Se enjuaga con 25 ml de piridina el enfriador, al respecto se deja llegar el enjuague de piridina al matraz de acetilación. Se añade fenolftaleína y se titula con NaOH 1 mol/l hasta color rojo incipiente (agitador). La titulación es vigilada adicionalmente con un medidor de pH. Para alcanzar el punto final se detecta claramente un salto de pH, en pH 10,5-11,0. Se ejecuta además una prueba ciega sin resina de fenol. El número de OH es calculado de acuerdo con la siguiente fórmula: número de OH = (consumo de NaOH en la prueba ciega (ml) - consumo de NaOH de la muestra (ml)) * 56,109/peso de la resina de fenol (g)

De los ejemplos 1 a 5 ejecutados a continuación, el ejemplo 3 se refiere al primer aspecto de la presente invención y el ejemplo 5 se refiere al segundo aspecto de la presente invención.

Ejemplo 1 (Ejemplo de comparación):

Preparación de una o-cresol-fenol-novolaca que reacciona con TES (resina A, no de acuerdo con la invención)

Etapa 1: preparación de una o-cresol-fenol-novolaca

En un recipiente de reacción dotado con enfriador de reflujo, termómetro y agitador, se colocan previamente 81 partes en peso de fenol, 105 partes en peso de o-cresol, 23,5 partes en peso de formalina (49 por ciento en peso de formaldehído) y 0,8 partes en peso de ácido oxálico. Bajo agitación se calienta la mezcla a 100 °C y se mantiene a esta temperatura por el tiempo necesario para que el contenido de formaldehído libre caiga a menos de 0,2 por ciento en peso (duración: aproximadamente 3-4 horas). Después se separan por destilación los componentes volátiles bajo calentamiento a 160 °C a presión atmosférica y después a 180 °C y 2 kPa (20mbar). El rendimiento es de aproximadamente 83 %.

Etapa 2: Sililación de la novolaca

Se mezclan a 120 °C 400 partes en peso de la resina preparada en la etapa 1 con 100 partes en peso de tetraetilsilicato. Después de la adición de 0,5 partes en peso de monohidrato de ácido paratoluenosulfónico se calienta en 10 minutos a 130 °C y se destila en 60 minutos a 160 °C a presión atmosférica. A continuación, a 160 °C en 10 minutos se reduce la presión gradualmente hasta 10 kPa (100 mbar) y se destila por otros 10 minutos a 10 kPa (100 mbar). (Destilado: aproximadamente 40 partes en peso). Finalmente se neutraliza estequiométricamente a 130 °C con una solución de gamma-aminopropiltrióxido de silano (al 1 % en tetraetilsilicato). Se disuelve 1 parte en peso del producto obtenido en 1 parte en peso de tetraetilsilicato. La solución obtenida de la resina modificada de fenol es denominada en lo sucesivo como resina A.

10 Ejemplo 2 (Ejemplo de comparación):

Preparación de una fenol-novolaca que reacciona con TES (resina B, no de acuerdo con la invención)

Etapa 1: preparación de la fenol-novolaca (resina base; mencionada a continuación como resina F; no de acuerdo con la invención)

15 En un recipiente de reacción dotado con enfriador de reflujo, termómetro y agitador, se colocan previamente 94 partes en peso de fenol, 33,7 partes en peso de formalina (49 por ciento en peso formaldehído) y 1,2 partes en peso de ácido oxálico. Bajo agitación se calienta la mezcla a 100 °C y se mantiene a esta temperatura por el tiempo necesario para que el contenido de formaldehído libre caiga por debajo de 0,2 por ciento en peso. Después se separan por destilación los componentes volátiles, por calentamiento a 170 °C a presión atmosférica y después a 180 °C y 2 kPa (20mbar). El rendimiento es de aproximadamente 60 %. Esta resina es denominada en lo sucesivo como resina F.

20

La determinación del residuo da como resultado 10 mg (0,5 %) de un residuo blanco.

Etapa 2: Sililación de la novolaca

25 Se mezclan a 130 °C, 400 partes en peso de la fenol-novolaca preparada en la etapa 1 (resina F) con 100 partes en peso de tetraetilsilicato. Después de la adición de 0,25 partes en peso de monohidrato de ácido paratoluenosulfónico se mantiene constante la temperatura. Después de 40 minutos comienza a destilarse la mezcla a 130 °C y presión normal. Después de otros 10 minutos se reduce homogéneamente la presión en 40 minutos hasta 6,5 kPa (65mbar) y se mantiene constante la temperatura, en lo cual se separan por destilación los componentes volátiles. Después de ello se vierte el producto, una resina modificada de fenol, se deja enfriar y se rompe; se denomina en lo sucesivo como resina B.

30 Ejemplo 3:

Preparación de un resol alto en o,o' que reacciona con TES (resina C, de acuerdo con la invención)

Etapa 1: preparación del resol alto en o,o'

35 En un recipiente de reacción dotado con un enfriador de reflujo, termómetro y agitador, se colocan previamente 234 partes en peso de fenol, 107 partes en peso de paraformaldehído (91 por ciento en peso de contenido de paraformaldehído), y 0,30 partes en peso de dihidrato de acetato de zinc. Bajo agitación se aumenta homogéneamente la temperatura en 90 minutos a 110 °C y se mantiene por 45 minutos a 110 °C. Se calienta a 120 °C y se realiza destilación a presión reducida < 3 kPa (<30mbar), hasta que el residuo de destilación tiene un índice de refracción de $n_{D20} = 1,613$ a $1,615$. El rendimiento es de aproximadamente 80 %.

Etapa 2: Sililación y formación de éter del resol alto en o,o'

40 Se mezclan a 90 °C, 100 partes en peso de resol alto en o,o' preparado en la etapa 1 y 100 partes en peso de TES. Se obtiene una emulsión blanca. A ella se agregan 10 partes en peso de etanol (agua <0,03 por ciento en peso), de modo que la solución exhibe aún sólo una débil turbidez. A esta carga se añaden 0,56 partes en peso de una solución al 65 por ciento en peso de ácido paratoluenosulfónico en agua. Se mantiene la temperatura por 30 minutos y finalmente se neutraliza la carga con 0,42 partes en peso de gamma-aminopropiltrióxido de silano. Finalmente se realiza destilación a 7 kPa (70 mbar) hasta una temperatura de 80 °C en el fondo. El rendimiento es de aproximadamente 81 %. El valor de pH del producto es 6,4 (para la determinación de los valores de pH, véase arriba).

45

A 100 partes en peso del producto obtenido, una resina modificada de fenol de acuerdo con la invención, se añaden 30 partes en peso de tetraetilsilicato. En lo sucesivo la solución obtenida se denomina como resina C.

50 La resina C tiene un número de OH de 244 mg KOH/g de resina. La determinación del residuo da como resultado

182 mg (9,1 %) de un residuo blanco (esencialmente SiO₂ amorfo).

Ejemplo 4 (Ejemplo de comparación):

Preparación de un resol que reacciona con TES (no de acuerdo con la invención)

Etapa 1: Preparación del resol

- 5 En un recipiente de reacción dotado con un enfriador de reflujo, termómetro y agitador, se colocan previamente 100 partes en peso de fenol, 36 partes en peso de paraformaldehído (91 por ciento en peso de contenido de paraformaldehído), y 0,63 partes en peso de soda cáustica (33 por ciento en peso). Se ajusta la instalación de modo que el líquido que destila retorna al matraz. Bajo agitación se aumenta la temperatura homogéneamente en 90 minutos hasta 85 °C. Una vez el paraformaldehído ha pasado completamente a la solución (a aproximadamente 80 °C), es rastrillado con una reacción exotérmica. Mediante reducción de la presión en la instalación hasta 20 kPa (200 mbar) la mezcla entra en ebullición bajo condiciones de reflujo y la energía generada puede ser así disipada. Dado el caso tiene que enfriarse el matraz con agua fría. Se mantiene la temperatura a 85 °C por el tiempo necesario para que el contenido de formaldehído caiga a menos de 2 por ciento en peso (duración aproximadamente 90 minutos). Se enfría a una temperatura de 50 °C y mediante lenta adición de en total 1 parte en peso de ácido paratoluenosulfónico (65 por ciento en peso en agua) se neutraliza hasta un valor de pH de aproximadamente 5,9. Se agregan 20 partes en peso de 2-propanol. A una presión reducida de 5 kPa (50 mbar) se realiza destilación azeotrópica hasta una temperatura de 90 °C. El contenido de agua en la mezcla está ahora por debajo de 1 por ciento en peso. El rendimiento es de aproximadamente 81 por ciento en peso.

Etapa 2: Sililación del resol

- 20 Se mezclan 100 partes en peso del resol preparado en la etapa 1, 75 partes en peso de etanol (agua <0,03 por ciento en peso) y 100 partes en peso de TES y se ajusta la temperatura a 80 °C. La solución exhibe una débil turbidez. A esta carga se añaden 0,40 partes en peso de una solución al 65 por ciento en peso de ácido paratoluenosulfónico en agua. Se mantiene la temperatura por 30 minutos y finalmente se neutraliza la carga con 0,30 partes en peso de gamma-aminopropiltriethoxisilano. Finalmente se destila a 7 kPa (70 mbar) hasta una temperatura de 90 °C en el fondo.

A 100 partes en peso del producto obtenido, una resina modificada de fenol, se añaden 25 partes en peso de tetraetilsilicato. Se obtiene una solución adecuada para el uso.

La determinación del residuo da como resultado 326 mg (16,3 %), un residuo blanco (esencialmente SiO₂ amorfo).

Ejemplo 5:

- 30 Preparación de un resol alto en o,o' que reacciona con dietoxidimetilsilano (resina G, de acuerdo con la invención)

Etapa 1: preparación del resol alto en o,o' de acuerdo con Ejemplo 3, etapa 1

Etapa 2: Sililación del resol alto en o,o' con dietoxidimetilsilano

- 35 Se mezclan a 80 °C 100 partes en peso del resol alto en o,o' preparado en la etapa 1 y 74 partes en peso de dietoxidimetilsilano. Se obtiene una emulsión blanca. A ella se agregan 10 partes en peso de etanol (agua <0,03 por ciento en peso), de modo que la solución exhibe aún una débil turbidez. A esta carga se añaden 0,61 partes en peso de una solución al 65 por ciento en peso de ácido paratoluenosulfónico en agua. Se mantiene la temperatura por 30 minutos. Finalmente se neutraliza la carga con 0,42 partes en peso de gamma-aminopropiltriethoxisilano. Se destila finalmente a 7 kPa (70 mbar) hasta una temperatura de 90 °C en el fondo.

- 40 A 100 partes en peso del producto obtenido, una resina modificada de fenol de acuerdo con la invención, se añaden 34 partes en peso de tetraetilsilicato. La solución obtenida es denominada en lo sucesivo como resina H.

La determinación del residuo da como resultado 138 mg (6,9 %) de un residuo blanco (esencialmente SiO₂ amorfo).

Resinas de referencia:

Para la ejecución de los ensayos de comparación en los ejemplos técnicos de aplicación son necesarias resinas de referencia no de acuerdo con la invención. La representación ocurre como se describe a continuación:

- 45 Resina D:

Se prepara un resol alto en o,o' de acuerdo con el Ejemplo 3, etapa 1. Se mezclan 100 partes en peso del producto obtenido con 37 partes en peso de mezcla de ésteres dibásicos (DBE), 37 partes en peso de propilencarbonato y 7

partes en peso de isopropillaurato. La solución obtenida es resina D.

Resina E:

- 5 Se prepara un resol alto en o, o' según el Ejemplo 3, etapa 1. Se mezclan 100 partes en peso del producto obtenido con 50 partes en peso de tetraetilsilicato y 20 partes en peso de mezcla de ésteres dibásicos (DBE). La solución obtenida es resina E. La resina E tiene un número OH de 366 mg KOH/g de resina.

Resina F:

Como resina F se usa el producto del Ejemplo 2, etapa 1.

Ejemplos de aplicación técnica

Ejemplo 1 de aplicación técnica: valores técnicos del núcleo

- 10 De acuerdo con la siguiente tabla 1 se prepararon ejemplos de mezcla de arena para uso en el procedimiento de *Cold-Box*:

Tabla 1

Mezcla	Arena		Resina		Poliisocianato	
	Partes en peso	Nombre	Partes en peso	Nombre	Partes en peso	Nombre
1	100	H32	0,70	Resina A	0,70	Activador A
2	100	H32	0,80	Resina A	0,60	Activador A
3	100	H32	0,90	Resina A	0,50	Activador A
4	100	H32	1,00	Resina A	0,40	Activador A
5	100	H32	0,70	Resina C	0,70	Activador A
6	100	H32	0,80	Resina C	0,60	Activador A
7	100	H32	0,90	Resina C	0,50	Activador A
8	100	H32	1,00	Resina C	0,40	Activador A
9	100	H32	1,10	Resina C	0,30	Activador A
10	100	H32	0,80	Resina E	0,6	Activador A
11	100	H32	0,80	Resina G	0,6	Activador A

- 15 El activador A es una mezcla de 90 partes en peso de difenilmetanodiisocianato polimérico ("Lupramat M20S"), 7 partes en peso de tetraetilsilicato, 3 partes en peso de dioctiladipato y 0,3 partes en peso de cloruro de fosforilo.

A partir de las mezclas así preparadas se fabrican cuerpos de prueba, cuyos valores técnicos del núcleo (resistencia a la flexión) fueron medidos. En la tabla 2 se resumen los resultados:

Tabla 2

Comparación de resistencias a la flexión en N/cm ² de los cuerpos de prueba fabricados a partir de las mezclas según la tabla 1 (aplicación en el procedimiento de Cold-Box)																			
Mezcla	Resistencias inmediatas			Resistencias a la flexión 1 hora			Resistencias a la flexión 6 horas			Núcleo A		Núcleo B		Núcleo C	Núcleo D	Núcleo E		Núcleo F	
	inm.	1h	24h	inm.	1h	24h	inm.	1h	24h	1d	2d	1d	2d			1d	2d	1d	2d
1	200	410	470	180	390	420	150	310	350	420	440	380	420	560	540	320	350	410	350
2	230	370	420	220	330	360	180	290	290	400	390	380	400	560	530	240	270	370	270
3	240	320	370	190	290	330	160	230	250	360	380	300	380	460	430	310	320	360	320
4	210	290	320	180	240	280	140	200	210	350	340	310	340	390	400	270	280	300	280
5	160	360	440	160	370	400	120	280	330	370	310	400	380	470	520	330	320	380	363
6	200	340	400	190	310	340	150	250	270	340	350	370	360	450	480	380	290	370	280
7	200	310	340	190	280	300	130	190	210	340	340	330	320	410	400	260	230	330	240
8	190	260	270	160	220	220	110	160	160	250	250	260	380	360	350	190	190	260	210
9	130	170	160	120	150	130	89	90	90	150	140	160	160	310	280	120	130	130	120
10	210	340	390	180	340	360	110	260	270	400	410	370	390	520	460	380	370	360	370
11	200	380	420	120	260	300													

*) valores de resistencia determinados después de 3 horas de almacenamiento en Arena

En la tabla 2 precedente, las entradas en las columnas tienen los siguientes significados:

- Columna 1: números corrientes de las mezclas como en la tabla 1.
- 5 • Resistencias inmediatas a la flexión (inm., 1 h, 24 h): la mezcla de arena es procesada inmediatamente después de la fabricación. La prueba ocurre inmediatamente, después de 1 hora y después de 24 horas de almacenamiento del núcleo.
- Resistencias a la flexión después de 1 hora (inm., 1 h, 24 h): la mezcla de arena es procesada una hora después de la fabricación. La prueba ocurre inmediatamente, después de 1 hora y después de 24 horas de almacenamiento del núcleo.
- 10 • Resistencias a la flexión después de 6 horas (inm., 1 h, 24 h): la mezcla de arena es procesada 6 horas después de la fabricación. La prueba ocurre inmediatamente, después de 1 hora y después de 24 horas de almacenamiento del núcleo.
- Núcleos A (1d): los núcleos son almacenados un día en el digestor a temperatura ambiente. El último día se sumergen en un encolado en agua, se secan al aire en el digestor a temperatura ambiente y después de otro día se prueban.
- 15 • Núcleos A (2d): los núcleos son almacenados un día en el digestor a temperatura ambiente. Al día siguiente son sumergidos en un encolado en agua, se secan al aire en el digestor a temperatura ambiente y después de 2 días se prueban.
- Núcleos B (1d): se sumergen de inmediato los núcleos en encolado en agua, se secan al aire en el digestor a temperatura ambiente y se prueban después de un día.
- 20 • Núcleos B (2d): los núcleos son sumergidos de inmediato en encolado en agua, se secan al aire en el digestor a temperatura ambiente, se prueban después de 2 días.
- Núcleos C: los núcleos son almacenados un día en el digestor a temperatura ambiente. Al día siguiente se sumergen en encolado en agua, se secan una hora a 150 °C en el horno y después de enfriar se prueban a temperatura ambiente.
- 25 • Núcleos D: los núcleos son sumergidos de inmediato en encolado en agua, se secan una hora a 150 °C en el horno y después de enfriar se prueban a temperatura ambiente.
- Núcleos E (1d): se almacenan los núcleos un día en el digestor a temperatura ambiente. Después se almacenan a 100 % de humedad relativa en el aire, por un día y después de retirarlos se prueban de inmediato.
- 30 • Núcleo E (2d): se almacenan los núcleos en el digestor por un día a temperatura ambiente. Después se almacenan a 100 % de humedad relativa del aire por dos días y después de retirarlos se prueban de inmediato.
- Núcleos F (1d): se almacenan los núcleos de inmediato a 100 % de humedad relativa en el aire, por un día y después de retirarlos se prueban de inmediato.
- Núcleos F (2d): los núcleos son almacenados de inmediato a 100 % de humedad relativa en el aire, por dos días y después de retirarlos se prueban de inmediato.
- 35 Ejemplo 2 de aplicación técnica: investigación de la generación de gas (medición de la presión de gas)
Investigación de la generación de gas en aluminio (aplicación en el procedimiento de *Cold-Box*)
Las mediciones de la presión de gas fueron ejecutadas de acuerdo con la instrucción de H. Gerard Levelink et al, Gießerei 67 (1980) Nr. 5, página 110 "Untersuchungsverfahren".
- 40 En la medición de la presión de gas se fabrica con ello un cuerpo de prueba a partir de una mezcla de arena, resina y poliisocianato y a continuación se sumerge a 800 °C en aluminio líquido. Se mide la presión p (en milibar) del gas surgido en ese cuerpo de prueba, mediante un tubo incorporado y se realiza una gráfica contra el tiempo t (en segundos). En la figura 1 se representa el resultado.
- 45 Se comparan mutuamente resina C, de acuerdo con el Ejemplo 3, y la resina D no de acuerdo con la invención. Para ello se procesa una mezcla de 100 partes en peso de arena H32, 0,9 partes en peso de resina C y 0,6 partes en peso de difenilmetanodiisocianato polimérico ("Lupramat M20S") hasta dar un cuerpo de prueba. Además se procesa una mezcla de referencia de 100 partes en peso de arena H32, 0,7 partes en peso de resina D y 0,7 partes en peso de activador B hasta dar un cuerpo de prueba. El activador B es una mezcla de 80 partes en peso de

difenilmetanodiisocianato polimérico ("Lupramat M20S"), 20 partes en peso de Solvesso 150 y 0,3 partes en peso de cloruro de fosforilo.

5 En la figura 1 se representan los resultados. La abscisa indica el tiempo en segundos y la ordenada la presión de gas en milibar. La curva de línea continua muestra los valores de medición para la resina C de acuerdo con la invención. La curva de línea discontinua muestra los valores para la resina D no de acuerdo con la invención.

En el sistema convencional (resina D) surgen dos soplos de gas. Por el contrario en la resina C de acuerdo con la invención se presenta sólo un soplo de gas, está ausente un segundo soplo de gas.

Ejemplo 3 de aplicación técnica: análisis termogravimétrico (TGA)

10 Los análisis termo gravimétricos (TGA) fueron ejecutados con un aparato de la firma Perkin Elmer del tipo TGA 7. Se usó el software "Pyris Basis" y "Kinetikmodul".

15 Para la preparación de las muestras se mezclan resina de fenol y poliisocianato. Se aplican algunas gotas de la muestra sobre una superficie lisa en forma de cruz (diámetro de aproximadamente 5cm) y se conduce sobre ella dimetilisopropilamina gaseosa. Se retira con una pinza la lámina formada, mediante ligeros golpes con un papel absorbente que no desprende pelusa se libera de aglutinante líquido y se enjuaga una vez más completamente con amina gaseosa. Se corta una tira de aproximadamente 1cm de ancho de esta lámina y se pliega, de modo que surge una muestra de aproximadamente 8 mg de peso, la cual es medida por TGA. La resina C (de acuerdo con el Ejemplo 3) fue curada con activador A en la relación de peso de 3 a 2 mediante amina y el producto fue medido con ayuda del análisis termogravimétrico. Como referencia sirvió la resina E con activador A, así mismo en la relación de peso de 3 a 2. Para la medición se calentaron las muestras bajo nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 30 °C por minuto a 1.000 °C.

25 En las figuras 2 y 3 se representan los resultados. La figura 2 muestra la reducción de la masa de la muestra con temperatura creciente, a una rata de calentamiento de 30 °C por minuto. En la abscisa está la temperatura en grados Celsius. En la ordenada está la masa de las muestras en porcentaje en peso de la masa inicial. La curva de línea continua muestra los valores de masa para la lámina, que fue fabricada con la resina C de acuerdo con la invención. La curva de línea discontinua muestra los valores de masa para la lámina que fue fabricada con la resina E no de acuerdo con la invención.

De la figura 2 se leen los siguientes resultados:

30 1. La resina E no de acuerdo con la invención soporta ya una clara pérdida de masa a temperaturas entre 100 y 200 °C, mientras la resina C de acuerdo con la invención exhibe justo por encima de 200 °C claras pérdidas de masa. La resina C de acuerdo con la invención es por consiguiente térmicamente más estable que la resina E no de acuerdo con la invención.

35 2. La pérdida total de masa con el uso de la resina E no de acuerdo con la invención es en la totalidad del intervalo de temperaturas por encima de 100 °C, mayor que la pérdida de masa con el uso de la resina C de acuerdo con la invención. A 1.000 °C en el uso de la resina E no de acuerdo con la invención, aproximadamente 69 % de la muestra pasa al estado gaseoso, en el uso de la resina C de acuerdo con la invención, aproximadamente 61 %. En la comparación, esto significa que en moldes y núcleos de fundición de acuerdo con la invención, en comparación con sistemas convencionales, permanece 26 % más de residuo. Una consecuencia de ello es que la emisión total de gases se reduce claramente.

40 La figura 3 muestra la pérdida de masa de la muestra por unidad de tiempo, en función de la temperatura. Esta curva es la derivación de la curva de la figura 2 contra el tiempo. En la abscisa se tiene la temperatura en grados Celsius. En la ordenada está la pérdida de masa de la muestra por unidad de tiempo, en porcentaje en peso de la masa inicial de muestra, por minuto. La curva de línea continua muestra los valores de medición para la lámina que fue fabricada con la resina C de acuerdo con la invención. La curva de línea discontinua muestra los valores de medición para la lámina que fue fabricada con la resina no de acuerdo con la invención.

45 Aquí se ve una vez más claramente que la resina E no de acuerdo con la invención, ya a temperaturas entre 100 y 200 °C experimenta una fuerte pérdida de masa, mientras la resina C de acuerdo con la invención justo a temperaturas por encima de más de 200 °C exhibe fuertes pérdidas de masa. Además, por uso de la resina C de acuerdo con la invención, la pérdida de masa a temperaturas entre 250 y 800 °C es claramente más homogénea que con el uso de la resina E no de acuerdo con la invención. Esto conduce a menores fluctuaciones de la presión de gas y ésta a su vez a una disminución en el número de errores por gas.

50 Ejemplo 4 de aplicación técnica: prueba técnica de aplicación en el procedimiento de molde enmascarado

Ejemplo de mezcla de arena (procedimiento de molde enmascarado)

ES 2 656 362 T3

5 Se mezclaron 3kg de arena (H33) con 90g de la resina B descrita anteriormente (Ejemplo 2, no de acuerdo con la invención) a aproximadamente 130 °C. Después se agregaron 27 g de una solución al 35 % de hexametilentetraamina (agente de entrecruzamiento) y a continuación 6 g de estearato de calcio (agente de separación). La mezcla de arena para la resina F fue fabricada de acuerdo con la misma instrucción, con las mismas relaciones de cantidad. A partir de las mezclas de arena se fabricaron y probaron cuerpos de prueba GF de acuerdo con un VDG-Merkblatt P 74 (editor "Verein Deutscher Gießereifachleute", 2ª edición, marzo de 1976). Para la resina B se ejecutaron en cada caso dos ensayos.

Tabla 3:

Pestillo de flexión	Resina B (modificada)		Resina F
	Ensayo 1	Ensayo 2	
Procedimiento de molde enmascarado cuerpo de prueba GF: el pestillo de flexión es curado por 2 minutos a 220 °C y de inmediato es sobrecurado en caliente y de inmediato probado en estado caliente.	360 N/cm ²	380 N/cm ²	260 N/cm ²
Procedimiento de molde enmascarado cuerpo de prueba GF: el pestillo de flexión es curado por 1 minuto a 220 °C y probado de inmediato en estado caliente.	270 N/cm ²	290 N/cm ²	220 N/cm ²
Procedimiento de molde enmascarado cuerpo de prueba GF: el pestillo de flexión es curado por 2 minutos a 220 °C y probado después de enfriar.	1.000 N/cm ²	900 N/cm ²	1.100 N/cm ²
Procedimiento de molde enmascarado cuerpo de prueba GF: el pestillo de flexión es curado por 1 minuto a 220 °C y probado después de enfriar.	830 N/cm ²	830 N/cm ²	840 N/cm ²
Olor en comparación con sistemas estándar	Reducido	Reducido	Olor intenso

REIVINDICACIONES

1. Uso de una resina modificada de fenol como aglutinante o componente de un aglutinante en el procedimiento de *Cold-Box* o en el procedimiento de poliuretano-nobake,
- 5 (a) en el que la resina modificada de fenol comprende unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o enlazadas por ésteres del ácido ortosilícico, del ácido disilícico y/o uno o varios ácidos polisilícicos y/o puede ser preparada mediante reacción de grupos hidroxilo libres de una resina de fenol con uno o varios ésteres del ácido ortosilícico, del ácido disilícico y/o uno o varios ácidos polisilícicos,
- 10 en el que la resina modificada de fenol comprende unidades de resol alto en o,o', o
- (b) en el que la resina modificada de fenol comprende unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o enlazadas por ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos,
- 15 y/o puede ser preparada por reacción de grupos hidroxilo libres de una resina de fenol con uno o varios ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos,
- 20 en donde la resina modificada de fenol comprende unidades de resol alto en o,o'.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina modificada de fenol comprende unidades de resol alto en o,o', en donde una, varias o la totalidad de las unidades de resina de fenol son unidades de resol alto en o,o'.
3. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina modificada de fenol comprende unidades de resina de fenol que están enlazadas
- 25 (i) por ésteres del ácido ortosilícico o
- (ii) por ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1 o 2 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos.
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina modificada de fenol puede ser preparada mediante un procedimiento en el cual grupos hidroxilo libres de una resina de fenol reaccionan
- 30 (i) con un tetraalquiléster del ácido ortosilícico, o
- (ii) con un dialquildialcoxilano, de modo que dan como resultado la resina modificada de fenol.
- 35 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina modificada de fenol puede ser preparada mediante un procedimiento en el cual grupos hidroxilo libres de un resol alto en o,o' reaccionan
- (i) con un tetraalquiléster del ácido ortosilícico, o
- (ii) con un dialquildialcoxilano,
- 40 de modo que dan como resultado la resina modificada de fenol.

6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina modificada de fenol puede ser preparada mediante un procedimiento en el cual grupos hidroxilo libres de un resol alto en o,o' de fenol-formaldehído reaccionan

(i) con un tetraalquiléster del ácido ortosilícico,

5 o

(ii) con un dialquildialcoxilano,

de modo que dan como resultado la resina modificada de fenol.

7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina modificada de fenol, por calentamiento bajo aire a 1.000 °C en el horno mufla hasta masa constante, da como resultado un residuo de SiO₂ del 1 por ciento en peso al 30 por ciento en peso, referido al peso de la masa usada en la resina modificada de fenol.

10

8. Resina modificada de fenol,

(a) que comprende unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o enlazadas por ésteres del ácido ortosilícico y/o

15 que pueden ser preparadas por reacción de grupos hidroxilo libres de una resina de fenol con uno o varios ésteres del ácido ortosilícico,

en donde la resina modificada de fenol comprende unidades de resol alto en o,o', en donde una, varias o todas las unidades de resina de fenol son unidades de resol alto en o,o',

o

20 (b) que comprende unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o enlazadas por ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos,

y/o

25 que puede ser preparada por reacción de grupos hidroxilo libres de una resina de fenol con uno o varios ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos,

en donde la resina modificada de fenol comprende unidades de resol alto en o,o', en donde una, varias o todas las unidades de resina de fenol son unidades de resol alto en o,o'.

30 9. Resina modificada de fenol de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende unidades de resina de fenol, que están unidas

(i) por ésteres del ácido ortosilícico

o

(ii) por ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1 o 2 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos,

35 en donde

(i) uno o varios ésteres del ácido ortosilícico

o

(ii) uno o varios ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1 o 2 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos,

40 están enlazados con exactamente dos unidades de resina de fenol.

10. Resina modificada de fenol de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 y 9, que puede ser preparada mediante un procedimiento en el cual grupos hidroxilo libres de un resol alto en o,o' reaccionan

(i) con un tetraalquiléster del ácido ortosilícico,

o

(ii) con un dialquildialcoxisilano,

de modo que dan como resultado la resina modificada de fenol.

5 11. Resina modificada de fenol de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, que puede ser preparada mediante un procedimiento en el cual grupos hidroxilo libres de un resol alto en o,o' de fenol-formaldehído reaccionan

(i) con un tetraalquiléster del ácido ortosilícico,

o

(ii) con un dialquildialcoxisilano,

10 de modo que dan como resultado la resina modificada de fenol.

12. Procedimiento para la preparación de una resina modificada de fenol de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11, con la siguiente etapa:

-reacción de una resina de fenol

(i) con por lo menos un éster del ácido ortosilícico o

15 (ii) con por lo menos un éster del ácido ortosilícico, en el cual 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos,

en donde la resina de fenol es un resol alto en o,o'.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, con las siguientes etapas:

i. preparación de una mezcla de reacción que comprende o consiste en un resol alto en o,o',

20 (i) por lo menos un tetraalquiléster del ácido ortosilícico o

(ii) por lo menos un tetraalquiléster del ácido ortosilícico, en el cual 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos,

y

25 un ácido con un $pK_A \leq 5$, en donde la relación de la cantidad de materia de silicio al peso usado de resina base está en el intervalo de 0,5 a 20,0 moles Si por kg de resina base,

ii. reacción de la mezcla a una temperatura en el intervalo de 20 a 150 °C y un tiempo de reacción en el intervalo de 1 minuto a 20 horas,

iii. Neutralización de la mezcla de reacción que reaccionó de acuerdo con la etapa ii,

30 iv. separación por destilación a presión reducida del alcohol formado en la reacción de acuerdo con la etapa ii y dado el caso un solvente, de la mezcla neutralizada de reacción.

14. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, en el que la resina de fenol es un resol alto en o,o' de fenol-formaldehído.

15. Procedimiento para la fabricación de un molde curado de fundición o un núcleo curado de fundición de acuerdo con el procedimiento de *Cold-Box* con las siguientes etapas:

35 i. preparación de una mezcla que comprende o consiste en una resina modificada de fenol como se define en una de las reivindicaciones 1 a 7, un poliisocianato y un material para moldeo,

ii. moldeo de la mezcla hasta dar un molde de fundición o un núcleo de fundición y

iii. curado de la mezcla moldeada, dado el caso usando un catalizador.

40 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que la resina modificada de fenol y/o el poliisocianato son disueltos en un solvente antes de la preparación de la mezcla.

17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 y 16, en el que el catalizador es una amina.

18. Molde curado de fundición o núcleo curado de fundición de acuerdo con el procedimiento de *Cold-Box*, que comprenden un material para fundir y un aglutinante curado, en donde el aglutinante comprende unidades de resina de fenol, que están sustituidas y/o unidas

(i) por ésteres del ácido ortosilícico, del ácido disilícico y/o uno o varios ácidos polisilícicos

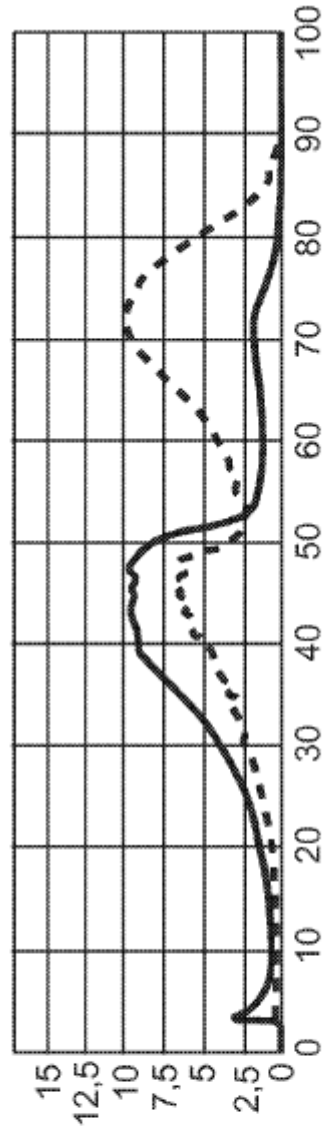
5 o

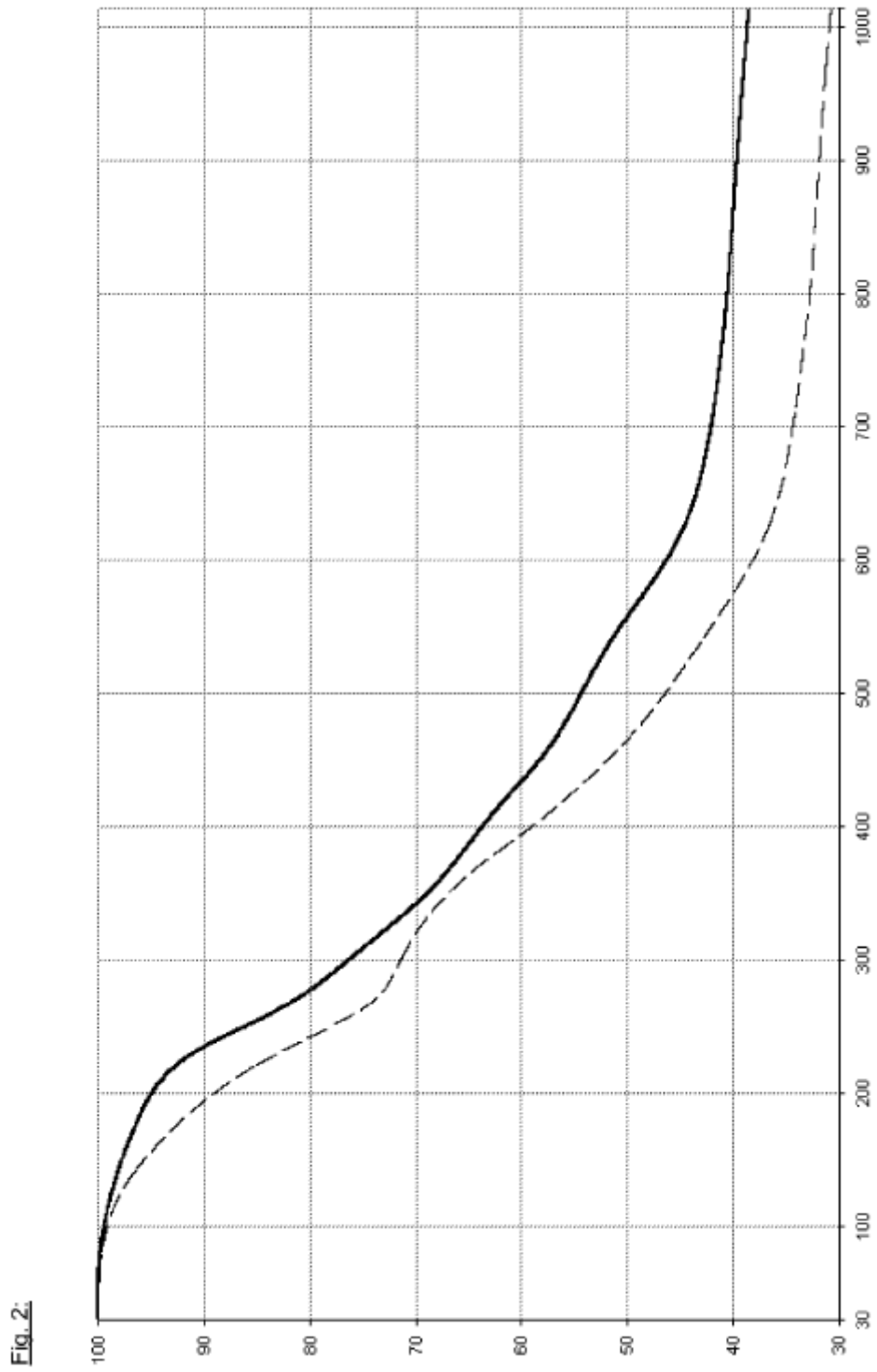
(ii) por ésteres del ácido ortosilícico, en los cuales 1, 2 o 3 radicales alcohol están reemplazados por radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos,

en donde las unidades de resina de fenol son unidades de resol alto en o, o'.

10 19. Sistema de aglutinante de dos componentes que consiste en un componente de resina de fenol y un componente de poliisocianato, en donde el componente de poliisocianato comprende un poliisocianato con por lo menos dos grupos isocianato por molécula y el componente de resina de fenol comprende una resina modificada de fenol como se define las reivindicaciones 1 a 7.

Fig. 1:





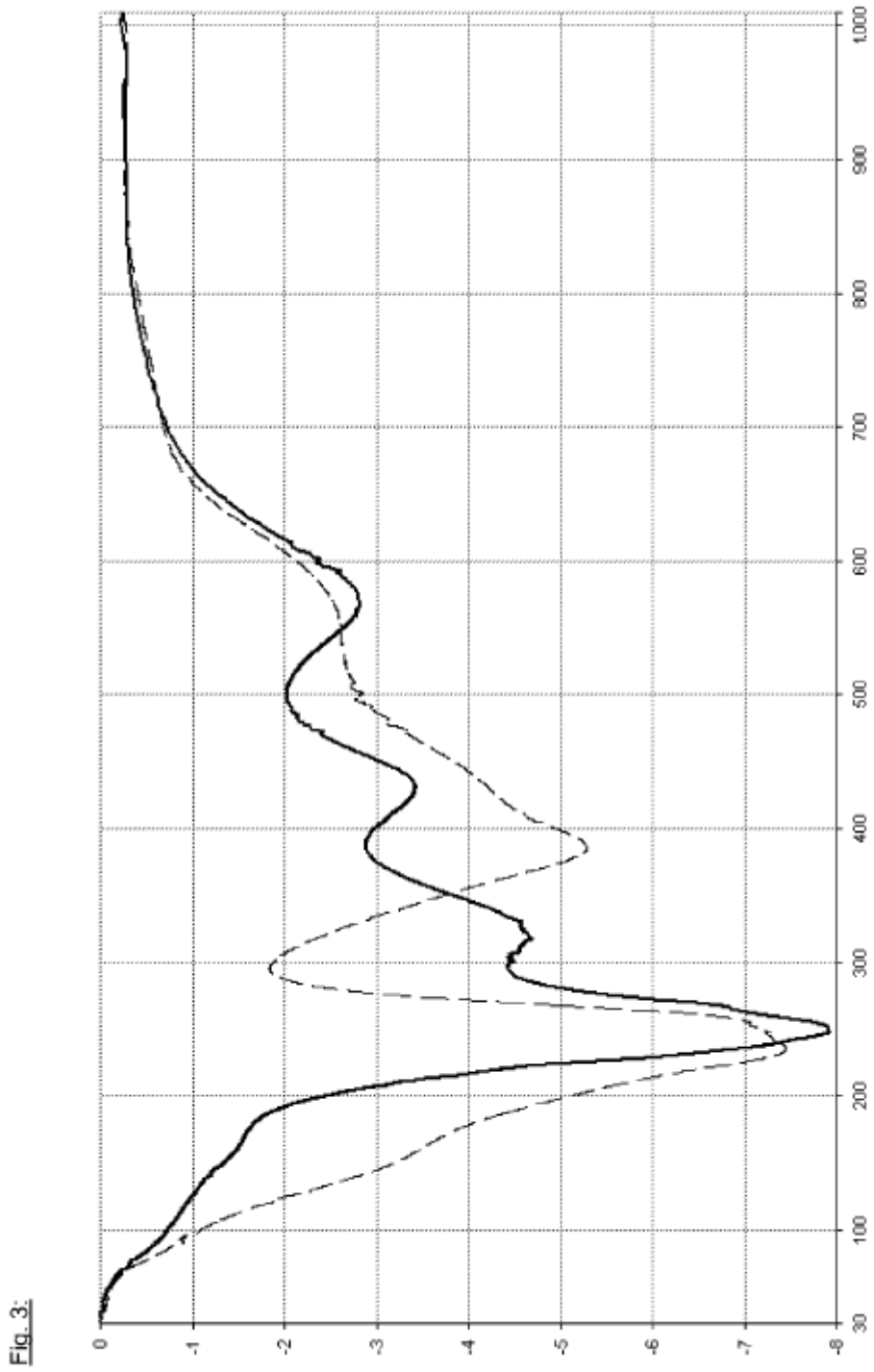


Fig. 3: