

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 299**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/36** (2006.01)

**B22C 1/22** (2006.01)

**C08G 16/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2016 E 16166464 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019 EP 3085724**

54 Título: **Sistema de aglomerante de fundición con bajo contenido de formaldehído y procedimiento para obtenerlo**

30 Prioridad:

**24.04.2015 IT MI20150307**

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

**13.01.2020**

73 Titular/es:

**CAVENAGHI SPA (100.0%)  
Via Varese 19  
20020 Lainate (Milano), IT**

72 Inventor/es:

**ZENNARO, GIORGIO y  
STROPPOLO, GIANNI CLAUDIO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 737 299 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Sistema de aglomerante de fundición con bajo contenido de formaldehído y procedimiento para obtenerlo

5 El objetivo de la presente invención es un método para obtener resinas de furano, útiles para la preparación de sistemas de aglomerante que comprenden tales resinas mezcladas con arena de sílice u otras sustancias granulares, para la producción de núcleos y moldes de fundición, o para la producción de ladrillos refractarios o masas refractarias destinadas a la industria metalúrgica o de fabricación de vidrio. Las resinas de furano obtenibles por el método de la invención se caracterizan por un bajo contenido de formaldehído libre, lo que conlleva la ventaja de reducidas emisiones de formaldehído en las condiciones de uso de las resinas en la fundición.

**Estado de la técnica**

10 Los sistemas de aglomerante de fundición mencionados anteriormente suelen consistir en dos o más componentes, que se mezclan con arena u otras masas granulares para producir los núcleos y moldes en los cuales o alrededor de los cuales se verterá el metal fundido.

15 Los sistemas de aglomerante de furano sin hornear, descritos por ejemplo en las páginas 30-34 de la publicación "No-bake core & molds" publicada en 1980 por la American Foundrymen's Society, incorporada aquí como referencia, se han extendido a partir de la década de 1960 y todavía se usan ampliamente. Tales sistemas de aglomerante consisten en dos líquidos (resina de furano y endurecedor ácido) que, cuando se añaden a la arena, permiten obtener núcleos y moldes apropiados para la producción de piezas de fundición de metales ferrosos y no ferrosos, sin necesidad de calor.

20 La resina de furano consiste esencialmente en alcohol furfúrico más o menos condensado con formaldehído, opcionalmente modificado con resinas de urea, resinas de fenol, disolventes y varios aditivos.

Las resinas de furano que se pueden usar en sistemas de aglomerante sin hornear se describen, por ejemplo, en las páginas B320-6 a B320-15 de la publicación "Manuel des sables a prise chimique" publicado en 1993 por el Centre Technique des Industries de la Fonderie.

25 El endurecedor ácido requerido para provocar el curado de la mezcla de arena/resina usualmente consiste en uno o más ácidos orgánicos y/o inorgánicos en una disolución acuosa o hidroalcohólica.

Los ácidos orgánicos más frecuentemente usados son el ácido bencenosulfónico, el ácido toluenosulfónico, el ácido xilenosulfónico, el ácido cumenosulfónico o mezclas de los mismos. Entre estos, el ácido toluenosulfónico es, con mucho, el más usado.

30 Las resinas que se usarán como aglomerantes de fundición, particularmente en un procedimiento sin horneado, idealmente deberían cumplir los siguientes requisitos:

- baja viscosidad, para permitir un revestimiento rápido y homogéneo de los granos de arena durante el procedimiento de preparación de la mezcla;
- alta reactividad, para requerir la adición de una pequeña cantidad de endurecedor, incluso en la estación fría, ya que dicho endurecedor, que generalmente es un ácido sulfónico en disolución acuosa, es una fuente potencial de defectos de fundición debido al azufre;
- reducido contenido de agua y disolventes inertes con respecto al endurecedor ácido, ya que pueden retardar el procedimiento de curado, es decir, de las áreas del núcleo o del molde no expuestas al aire;
- alta resistencia, para minimizar la adición de aglomerante;
- mínimo contenido de componentes peligrosos, como alcohol furfúrico, formaldehído, fenoles y/o glicoles (para recibir la clasificación de peligro menos grave posible);
- clasificación de peligro menos grave posible;
- requisitos burocráticos tan bajos como sea posible relacionados con el almacenamiento (en vista de la Directiva Europea 82/501/EC, denominada "Directiva Seveso", y subsecuentes ediciones de la misma).

45 Las resinas de furano son esencialmente mezclas de productos de conversión de un aldehído, usualmente formaldehído, con alcohol furfúrico, opcionalmente modificados con urea, melamina, resinas fenólicas.

Las resinas de furano contienen además varios aditivos, ejemplificados de aquí en adelante, que tienen, por ejemplo, el propósito de mejorar la fluidez y la vida útil de la mezcla, reducir el desarrollo de olores, incrementar la resistencia de los núcleos y las formas y mejorar la separación por sacudida de las piezas de fundición.

50 Además de los aditivos, añadidos a propósito por el fabricante, las resinas de furano para fundición contienen por lo menos dos sustancias peligrosas no deseadas adicionales: el alcohol furfúrico libre y el formaldehído que quedan al

final del procedimiento de polimerización.

Con la entrada en vigor del Reglamento de la UE 1272/2008/CE (1 de diciembre de 2010), las resinas de furano que contienen alcohol furfurílico al 25% o superior se clasifican como resinas tóxicas. Los resultados de estudios adicionales de toxicidad por inhalación de alcohol furfurílico, exigidos por REACH al consorcio de solicitantes de registro de alcohol furfurílico, han reducido subsecuentemente el límite del 25% al 13.5%.

Por lo tanto, todas las resinas descritas en los ejemplos de la presente solicitud, ya sea de acuerdo con la invención o no, tienen en cuenta los límites establecidos por el Reglamento 1272/2008/CE mencionado anteriormente y modificaciones subsecuentes del mismo, y de este modo contienen, según corresponda, menos del 25% de alcohol furfurílico o menos del 13.5% de alcohol furfurílico. Sin embargo, esta característica no debe constituir un límite de la presente invención.

El Reglamento de la Unión Europea No. 605/2014/EC ha endurecido la clasificación del formaldehído, haciéndolo "carcinógeno de categoría 1B". Como resultado, las resinas que contienen formaldehído del o por encima del 0.1%, en las que este porcentaje es un porcentaje en peso, basado en el peso total de la resina, se clasifican como "Presuntas carcinógenas para seres humanos basado en estudios en animales": la etiqueta debe llevar la frase de riesgo "Puede causar cáncer". Independientemente de cualquier consideración sobre la idoneidad de los métodos analíticos existentes para medir con precisión un contenido de formaldehído del orden de magnitud del 0.1% en una resina, el desarrollo de mezclas de aglomerante de fundición con un especialmente bajo contenido y emisión de formaldehído se ha vuelto extremadamente importante.

En los experimentos publicados en la presente solicitud de patente, el contenido de formaldehído libre se determinó mediante el método AN006 (6), revisión. No. 2 de 08/04/2015 basado en la reacción de formaldehído con sulfito de sodio. Dicho método se deriva de la publicación "Frederic J. Walker," Formaldehyde", tercera edición, página 486, Robert E. Krieger Publishing Corporation", y el método EN ISO 11402: 2004,

Los métodos conocidos hasta la fecha para reducir el contenido de formaldehído en las resinas de furano contemplan que el formaldehído sin reaccionar, por lo tanto, que permanece libre durante el procedimiento de curado con alcohol furfurílico, se combina con compuestos reactivos que pueden reducirlo (eliminadores de formaldehído).

Tales métodos conocidos incluyen:

- la reacción de formaldehído con urea y derivados, como se describe en el documento US3590100;
- la reacción de formaldehído con melamina, como se describe en el documento US5708121;
- la reacción de formaldehído con alcanolaminas, como se describe en el documento US5795934;
- la reacción de formaldehído con aminoácidos, como se describe en el documento EP2621973; y
- la reacción del formaldehído con compuestos fenólicos funcionales, como, por ejemplo, fenol, resorcinol, 4,4'-isopropilidendifenol, como se describe en el documento WO2012/080454.

Sin embargo, se debe tener en cuenta que las resinas descritas en los primeros cuatro puntos mencionados anteriormente, usualmente contienen una cantidad no despreciable de nitrógeno, que puede ser una fuente de defectos de fundición. Por lo tanto, las resinas de furano en las que se redujo el formaldehído según estos métodos, no son apropiadas para la producción de piezas fundidas de calidad y, especialmente, no son apropiadas para la producción de piezas fundidas de acero.

Si se deseara el uso de tales métodos de todos modos, pero con un contenido de nitrógeno más bajo, no sería posible obtener una resina de furano con un contenido de formaldehído libre lo suficientemente bajo como para cumplir las especificaciones que permiten no clasificar la resina obtenida como tóxica y cancerígena.

Las resinas de furano obtenidas por el último método mencionado anteriormente (documento WO2012/080454) contienen uno o más componentes peligrosos, tales como fenol, resorcinol, 4,4'-isopropilidendifenol, además de los ya presentes. Además, este método es usualmente menos efectivo que los métodos de los primeros cuatro puntos para la reducción de formaldehído.

El documento US2014/048740 describe un método para la producción de aglomerantes de furano para fundición, en el que el formaldehído residual proveniente de la condensación de formaldehído y alcohol furfurílico se reduce condensándolo con bisfenol A o con un gran exceso de urea. Según los inventores, el método permite obtener aglomerantes de furano con formaldehído libre de menos del 0.5%. Los dos ejemplos de la aplicación indican valores de 0.2% y 0.15% respectivamente.

El documento EP3056296, del mismo solicitante de la presente invención, describe la fabricación de aglomerantes de furano para fundición en los que el catalizador ácido para la condensación de formaldehído y alcohol furfurílico es un éster alquílico de ácido fosforoso y/o ácido fosfórico. Según la invención, el método permite obtener aglomerantes

de furano con formaldehído libre de menos del 0.5%. Los tres ejemplos indican valores de 0.36%, 0.16% y 0.21% respectivamente.

5 El documento US5741914 describe una resina de furano para usar cuando se requiere una solubilidad completa en agua. Dicha característica se consigue usando un gran exceso de formaldehído con respecto al alcohol furfurílico, es decir, una proporción molar de formaldehído/alcohol furfurílico superior a 2. El formaldehído libre que queda al final de la condensación ácida se reduce con urea. En el único ejemplo de la aplicación que muestra una cantidad baja de formaldehído libre, es decir, el Ejemplo 2, el formaldehído libre se reduce con urea y también con amoníaco. Es poco probable que el producto obtenido fuera utilizable como aglomerante para fundición en vista del contenido de nitrógeno demasiado alto (aproximadamente 5.1%).

10 El documento CN102816288 describe un método de producción de resina de furano de bajo olor y alta resistencia para fundición, en el que la condensación entre formaldehído y alcohol furfurílico se realiza en presencia de urea a un pH neutro o débilmente ácido (es decir, un pH comprendido entre 6 y 7), y en el que están presentes urea adicional (carbamida), amoníaco acuoso y un copulador.

15 Por lo tanto, se considera la necesidad de un nuevo método para la producción de resinas de furano con un contenido de formaldehído lo más bajo posible y cercano a cero, preferentemente menos del 0.1% en peso, basado en el peso total de la resina de furano.

### Descripción de la invención

20 Se encontró sorprendentemente un método para la producción de resinas de furano, que es útil para la preparación de sistemas de aglomerante que comprenden tales resinas mezcladas con arena de sílice, u otras sustancias granulares, para la producción de núcleos y moldes de fundición, o para la producción de ladrillos refractarios o masas refractarias destinadas a la industria metalúrgica o de fabricación de vidrio. Las resinas de furano obtenibles por el método de la invención se caracterizan por un bajo contenido de formaldehído libre, lo que conlleva la ventaja de reducir las emisiones de formaldehído en las condiciones de uso de las resinas en la fundición y otras industrias de uso.

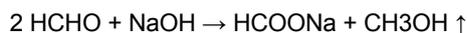
25 El método de la presente invención comprende las siguientes etapas:

a) reacción entre alcohol furfurílico y formaldehído en presencia de un catalizador ácido;

b) tratamiento térmico con una base fuerte del polímero de condensación formado en la etapa a) realizado a una temperatura comprendida entre 90°C y 115°C y en el que la base fuerte se añade en una cantidad comprendida entre el 35% y el 80% de la cantidad estequiométrica si el formaldehído está presente

30 c) adición de urea.

El tratamiento térmico con una base fuerte del polímero de condensación formado en la etapa a), después de la reacción en un medio ácido con alcohol furfurílico y formaldehído, permite la reducción del formaldehído sin reaccionar según la reacción de dismutación de Cannizzaro:



35 Siendo llevada a cabo la reacción de Cannizzaro en la etapa b) a una temperatura comprendida entre 90°C y 115°C, el metanol formado que tiene temperatura de ebullición de 64°C se retira fácilmente del medio de reacción por evaporación.

40 Sin embargo, la reacción de Cannizzaro no se realiza para eliminar la cantidad total de formaldehído presente, si no, el rendimiento de la resina de furano obtenida disminuiría excesivamente. Al final de la reacción de Cannizzaro, es preferible por lo tanto que el formaldehído libre, medido por el método AN006 (6) ya mencionado anteriormente, esté comprendido entre el 0.3% y el 0.6% en peso, basado en el peso total de la resina de furano obtenida.

45 La cantidad restante de formaldehído se elimina a continuación mediante la adición de urea en la etapa c), que se usa en una cantidad estequiométrica con respecto al formaldehído restante, para obtener resinas de furano con un bajo porcentaje de formaldehído, es decir, resinas de furano con porcentajes de formaldehído de menos de 0.1% en peso, en función del peso de la resina.

El catalizador ácido en la etapa a) es preferentemente una mezcla de por lo menos un ácido y una sal del mismo, con el fin de crear un medio ácido.

En la etapa a), el pH del medio de reacción está comprendido preferentemente entre 4.2 y 4.7.

50 Los catalizadores ácidos apropiados para la condensación realizada en la etapa a) son, por ejemplo, ácidos orgánicos con un pKa a 25°C mayor o igual a 2.5 y/o sales de los mismos y/o mezclas de los mismos, preferentemente con un pKa a 25°C comprendido en el intervalo de 2.75 a 6, y aún más preferentemente comprendido en el intervalo de 3 a 5, tales como los descritos en el documento WO2012/080454. Los ejemplos

preferidos de estos ácidos son ácido cítrico, ácido láctico, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido 1-málico, ácido d-tartárico, ácido glicólico, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido salicílico y/o sales de los mismos y/o mezclas de los mismos. Otros catalizadores ácidos apropiados para la condensación en la etapa a) son ácidos inorgánicos, posiblemente con un pKa a 25°C por debajo de 2.5, y/o sales de los mismos y/o mezclas de los mismos.

5 Un catalizador ácido preferido para la etapa a) es un éster alquílico ácido de ácido fosforoso y/o ácido fosfórico y/o una sal del mismo, como se indica en la solicitud de patente a nombre de Cavenaghi S.p.A., presentada el 13 de febrero de 2015 con el número MI2015A000206. Se prefiere particularmente un éster alquílico ácido de ácido fosforoso y/o ácido fosfórico con un pKa a 25°C más bajo de 2.5.

10 Más preferido es un éster alquílico ácido de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> de ácido fosforoso y/o ácido fosfórico, opcionalmente con un pKa a 25°C más bajo de 2.5.

15 Un ejemplo preferido es un éster alquílico de ácido fosforoso y/o ácido fosfórico, caracterizado por el hecho de que dicho éster alquílico de ácido fosforoso y/o ácido fosfórico es un diéster, preferentemente fosfato de dimetilo, fosfato de dietilo, fosfato de dipropilo, fosfato de dibutilo, fosfato de bis(2-etilhexilo), fosfito de dimetilo, fosfito de dietilo, fosfito de dipropilo o fosfito de dibutilo, incluso más preferentemente fosfito de dibutilo, fosfato de dibutilo o fosfato de bis(2-etilhexilo).

La etapa a) se realiza preferentemente a una temperatura comprendida entre 100°C y 140°C.

Según un aspecto preferido, la resina de furano obtenida en la etapa a) tiene un contenido de productos de conversión de formaldehído igual por lo menos a 35% en peso, basado en el peso de la resina.

20 Según un aspecto preferido adicional, la resina de furano obtenida en la etapa a) tiene un contenido de agua inferior al 20% en peso, basado en el peso de la resina.

25 Al final de la etapa a), el alcohol furfúrico está presente en una cantidad que depende de las especificaciones de la resina de furano a obtener: el contenido de alcohol furfúrico es preferentemente igual a aproximadamente el 25% en peso, basado en el peso del material contenido en el reactor, o es inferior a este valor. Aún más preferentemente, el contenido de alcohol furfúrico es inferior al 13.5% en peso, preferentemente comprendido entre el 11% y el 13.5% en peso, basado en el peso del material contenido en el reactor.

Se debe considerar que la cantidad de alcohol furfúrico que permanece en la resina resultante debe ser inferior al 25% en peso, preferentemente inferior al 13.5% en peso, basado en el peso de la resina acabada.

Al final de la etapa a), el formaldehído está presente preferentemente en una cantidad comprendida entre el 3% y el 6% en peso, basado en el peso del material contenido en el reactor en esta etapa del procedimiento de fabricación.

30 Según un aspecto preferido, la base fuerte usada en la etapa b) se selecciona de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de calcio, y es preferentemente hidróxido de sodio.

35 Son particularmente preferidas las disoluciones acuosas de hidróxido de sodio al 30% o de hidróxido de potasio al 48%. Sin embargo, también se pueden usar disoluciones más concentradas, que tienen la desventaja de requerir un almacenamiento con calor, o disoluciones más diluidas, que tienen la desventaja de introducir más agua en la resina acabada.

Según la invención, la base fuerte en la etapa b) se añade en una cantidad comprendida entre el 35% y el 80% de la cantidad estequiométrica del formaldehído presente.

Según un aspecto preferido adicional, la etapa b) se realiza a la temperatura de reflujo espontáneo de la mezcla de reacción a presión atmosférica. Esta temperatura es inversamente proporcional al contenido de agua en la etapa b).

40 Según la invención, dicha etapa b) se realiza a una temperatura comprendida entre 90°C y 115°C, preferentemente comprendida entre 103°C y 105°C.

La base fuerte se carga lentamente para ajustar la reacción inicial fuertemente exotérmica, y se deja continuar hasta que se llega a la temperatura de reflujo espontáneo a presión atmosférica.

45 Preferentemente, la reacción se lleva a cabo hasta que el formaldehído no ha disminuido a un valor inferior al 0.20% en peso, basado en el peso del producto contenido en el reactor.

La adición de la base fuerte provoca un medio fuertemente alcalino que se atenúa gradualmente con la progresión de la reacción de Cannizzaro. Al final de la etapa b), el pH está comprendido preferentemente entre 7 y 10.

En la etapa c), se añade urea para reducir los últimos residuos de formaldehído que quedaron.

50 Según un aspecto preferido, la cantidad de urea añadida en la etapa c) no es más del 4.3% en peso, preferentemente no más del 2.2% en peso, basado en el peso de la resina acabada.

Por lo tanto, según este aspecto preferido, con la adición de urea se añade a la resina terminada un contenido de nitrógeno de no más del 2% en peso, preferentemente no más del 1% en peso, basado en el peso de la resina acabada.

5 Esta adición de urea no tiene influencia en el contenido de nitrógeno en el producto acabado, en contraste con los métodos descritos en la técnica.

La urea usada, preferentemente en forma de perlas, para estar menos sujeta a la formación de grumos durante el almacenamiento, es preferentemente de grado técnico con un contenido de nitrógeno del 46%.

Según un aspecto preferido adicional, en la etapa c) se añade la urea a una temperatura comprendida entre 50°C y 60°C.

10 Preferentemente, la urea se deja reaccionar durante un tiempo de alrededor de 1 hora.

La disminución de formaldehído en la resina al valor deseado se observa en un tiempo de entre 10 y 15 horas, preferentemente en 12 horas.

15 A esto le sigue una etapa de enfriamiento (etapa d) para descargar la resina termoendurecible del reactor, que se lleva a cabo hasta que se alcanza la temperatura ambiente, en la que se desea que la expresión "temperatura ambiente" quiera decir una temperatura aproximadamente comprendida entre alrededor de 0 y +40°C, preferentemente entre +15 y +30°C.

Aún más preferentemente, la resina se enfría a 35°C antes de ser descargada del reactor.

20 Según un aspecto adicional, el método de la invención puede comprender una etapa de adición de aditivos (etapa e)), que se realiza preferentemente durante la etapa de enfriamiento (etapa d)) a una temperatura inferior a 40°C, tal como, por ejemplo:

- Compuestos capaces de aumentar la adhesión entre el sistema aglomerante y los granos de arena, tales como, por ejemplo, compuestos de silano, entre los cuales preferentemente 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano;

25 • Compuestos orgánicos capaces de disminuir la velocidad de curado de la mezcla de arena/resina/endurecedor, tales como, por ejemplo, glicoles, preferentemente glicoles de C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>;

- Compuestos capaces de disminuir la viscosidad de la resina, tales como, por ejemplo, alcoholes, preferentemente alcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, incluso más preferentemente etanol;

30 • Productos de conversión de alcohol furfúrico con aldehídos distintos de formaldehído, tales como, por ejemplo, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, acroleína, crotonaldehído, benzaldehído, salicilaldehído, cinamaldehído y glioxal, preferentemente productos de conversión de alcohol furfúrico y glioxal;

- Compuestos orgánicos que comprenden uno o más grupos H<sub>2</sub>N y/o uno o más grupos HN, tales como, por ejemplo, urea y/o resinas de urea;

35 • Derivados fenólicos, en particular compuestos orgánicos de C<sub>6</sub>-C<sub>25</sub> que contienen por lo menos un radical fenol, o por lo menos un radical benceno con dos, tres o cuatro grupos hidroxilo, tales como difenoles (por ejemplo, resorcinol), alquilfenoles (por ejemplo, cresol), bisfenoles (por ejemplo 4,4'-isopropilidendifenol). Preferentemente, tales derivados fenólicos son fenoles (hidroxibencenos) o resinas que los contienen (resinas fenólicas);

- Alcohol bencílico

40 • Aldehídos con 2 o más átomos de carbono (y, por lo tanto, diferentes de formaldehído), tales como, por ejemplo, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, acroleína, crotonaldehído, benzaldehído, salicilaldehído, cinamaldehído, glioxal o mezclas de los mismos, preferentemente glioxal.

Los compuestos de silano son aditivos particularmente preferidos porque permiten el uso de las resinas como aglomerantes de fundición en un procedimiento sin horneado. Los silanos, de hecho, permiten aumentar las resistencias significativamente.

Otros aditivos particularmente preferidos son urea y/o resinas de urea, y fenoles y/o resinas fenólicas.

45 Por lo tanto, un aspecto preferido de la presente invención es un método que comprende, además de las etapas a) a c) mencionadas anteriormente, las etapas d) enfriamiento, y e) adición de aditivos, en las que a la resina obtenida se añaden compuestos de silano como aditivos, entre los cuales, preferentemente, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano y/o 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, y/o derivados de fenol, preferentemente resinas fenólicas.

50

Por lo tanto, otros objetivos de la invención son resinas de furano que se pueden obtener por el método de la invención.

Las resinas de furano obtenibles por el método mencionado anteriormente son fluidas y, por lo general, no requieren la adición de disolventes inertes (alcoholes o glicoles) para reducir la viscosidad.

5 Las resinas de furano según la invención se caracterizan por comprender porcentajes de nitrógeno inferiores al 2% en peso, y preferentemente inferiores al 1% en peso, basado en el peso de la resina, y/o se caracterizan por comprender porcentajes de formaldehído libre inferiores al 0.1% en peso, basado en el peso de la resina, en las que el formaldehído se mide por el método analítico AN006(6) ya mencionado anteriormente.

10 Según un aspecto particularmente preferido, las resinas de la invención tienen un contenido de productos de conversión de formaldehído igual por lo menos al 35% en peso, basado en el peso de la resina.

Según un aspecto preferido adicional, tienen un contenido de agua inferior al 20% en peso, basado en el peso de la resina, preferentemente inferior al 15% en peso, basado en el peso de la resina.

15 Las resinas de furano sin hornear producidas según la presente invención son apropiadas para producir núcleos de fundición y moldes de cualquier tipo de metal ferroso o no ferroso, sin el riesgo de residuos de colada debido al contenido de nitrógeno.

También son ventajosas para la calidad del entorno de trabajo de las fundiciones, especialmente en vista del reciente cambio en la clasificación del formaldehído.

20 Un objetivo adicional de la invención es el uso de las resinas de furano obtenibles por el método de la invención para la producción de mezclas de aglomerante de fundición, preferentemente para mezclas de aglomerante de fundición sin hornear.

Los objetivos de la invención también son las mezclas de aglomerante de fundición, preferentemente para mezclas de aglomerante de fundición sin hornear, que comprenden las resinas de furano obtenibles por el método de la invención, y los sistemas de aglomerante de fundición, preferentemente del tipo sin hornear, que comprenden o consisten en dicha mezcla de aglomerante de fundición junto con un endurecedor ácido.

25 El endurecedor ácido puede ser una disolución acuosa o hidroalcohólica que tiene un pH a temperatura ambiente menor de 2, preferentemente menor de 1. La disolución mencionada anteriormente puede contener uno o más ácidos sulfónicos, tales como, por ejemplo, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido xilenosulfónico, ácido cumenosulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido metanosulfónico, opcionalmente mezclado con otros ácidos orgánicos o inorgánicos. La disolución mencionada anteriormente también puede contener ácido ortofosfórico, solo o  
30 mezclado con ácidos sulfónicos.

El sistema aglomerante puede comprender 0.2-0.8 partes en peso de endurecedor ácido y 0.6-1.5 partes en peso de mezcla de aglomerante, preferentemente 0.3-0.6 partes en peso de endurecedor ácido y 0.7-1.2 partes en peso de mezcla de aglomerante.

35 Un objetivo de la invención también son núcleos de fundición y/o moldes que contienen arena y/u otro material refractario y una mezcla de aglomerante según lo descrito anteriormente. Los núcleos y/o moldes según la presente invención pueden contener de 0.2 a 0.8 partes en peso de endurecedor ácido, de 0.6 a 1.5 partes en peso de mezcla de aglomerante y de 80 a 120 partes en peso de arena y/u otro material refractario; preferentemente, contienen aproximadamente 100 partes en peso de arena y/u otro material refractario, 0.3-0.6 partes en peso de endurecedor ácido y 0.7-1.2 partes en peso de mezcla de aglomerante.

40 Un objetivo de la invención es también un procedimiento para la producción de núcleos y/o moldes de fundición, en el que se mezcla un endurecedor ácido con arena y/u otro material refractario, a temperatura ambiente, junto con la mezcla de aglomerante según lo descrito anteriormente. Preferentemente, se mezclan 80-120 partes en peso de arena con 0.2-0.8 partes en peso de dicho ácido, y con 0.6-1.5 partes en peso de mezcla de aglomerante; aún más preferentemente, aproximadamente 100 partes en peso de arena y/u otro material refractario se mezclan con 0.3-0.6  
45 partes en peso de endurecedor ácido, y 0.7-1.2 partes en peso de mezcla de aglomerante.

Los núcleos y/o moldes obtenibles según este procedimiento también están entre los objetivos de la presente invención.

50 Un objetivo adicional de la invención es el uso de las resinas de furano obtenibles mediante el método de la presente invención para la producción de ladrillos refractarios o masas refractarias destinadas a la industria metalúrgica o de fabricación de vidrio. En estas industrias, las resinas objetivo de la invención ofrecen un rendimiento de carbono más alto que los aglomerantes usados convencionalmente (breas y resinas fenólicas), y una baja producción de formaldehído durante el uso.

Objetivos adicionales de la invención son también las mezclas de aglomerante para la producción de ladrillos refractarios o masas refractarias destinadas a la industria metalúrgica o de fabricación de vidrio, que comprenden las

resinas de furano obtenidas por el método de la presente invención. Además, los sistemas de aglomerante para la producción de ladrillos refractarios o masas refractarias destinadas a la industria metalúrgica o de fabricación de vidrio, que comprenden las mezclas de aglomerante que se pueden obtener según la invención y un endurecedor ácido, también son un objetivo adicional de la invención.

5 Un objetivo de la presente invención es también un procedimiento para la producción de ladrillos refractarios o masas refractarias destinadas a la industria metalúrgica o de fabricación de vidrio, en el que un endurecedor ácido se mezcla con arena y/u otro material refractario, a temperatura ambiente, junto con una mezcla de aglomerante según lo descrito anteriormente.

10 Finalmente, entre los objetivos de la presente invención también están los ladrillos refractarios o masas refractarias destinadas a la industria metalúrgica o de fabricación de vidrio, que se pueden obtener según el procedimiento de la invención.

Los ejemplos a continuación son solo para fines ilustrativos y no se desea que limiten el alcance de la presente invención.

15 En los ejemplos 1 a 9 y 12 de la presente solicitud de patente, el contenido de formaldehído libre se determinó mediante el método AN006 (6), revisión. No 2 de 08/04/2015, basado en la reacción de formaldehído con sulfito de sodio. Este método se deriva de la publicación "Frederic J. Walker, "Formaldehyde", Tercera edición, página 486, Robert E. Krieger Publishing Corporation" y el método EN ISO 11402: 2004, incorporado aquí como referencia.

20 En el ejemplo 11 de la presente solicitud de patente, el contenido de formaldehído en muestras de aire aspiradas durante el curado de las resinas de los ejemplos 1-9 se midió según el método US EPA 11A, es decir, según el método usado rutinariamente para determinar la concentración de formaldehído en lugares de trabajo.

### Ejemplos

Ejemplo 1 - Resina NS-1A (no según la invención: reducción del exceso de formaldehído realizada con urea).

Receta:

	a) Alcohol furfúrico	388.37 g
25	b) Paraformaldehído (89-91% de formaldehído)	92.41 g
	c) Agua	10.65 g
	d) Hidróxido de sodio, disolución acuosa al 30%	0.34 g
	e) Ácido láctico, disolución acuosa al 80%	8.23 g
	f) Urea	37.50 g
30	g) Hidróxido de sodio, disolución acuosa al 30%	7.50 g
	g) 3-Aminopropilmetildietoxisilano	1.15 g
	i) Agua	16.50 g

Normas de procesado:

- 35 - Cargar las materias primas a) b) c) d) e) en un reactor equipado con un condensador de reflujo
- Arrancar el agitador y mantenerlo funcionando durante toda la duración de la fabricación.
- Iniciar el calentamiento y llevar a reflujo (120-125°C) en 40-60'
- Mantener el reflujo (pH = 4.2-4.7) hasta la consecución de un contenido de alcohol furfúrico libre comprendido entre el 22 y el 25% (control cromatográfico de gases)
- 40 - Enfriar a 60°C
- Cargar la materia prima f)
- Mantener a 50-60°C durante 1 hora.
- Ajustar el pH a un valor mayor de 7.0 con la materia prima g)

- Cargar la materia prima h)
- Enfriar a 35°C
- Cargar la materia prima i)

La resina es transparente y tiene las siguientes características:

- 5 - pH a 25°C: 7.2
- Viscosidad a 20°C: 100 mPa.s
- Nitrógeno (Kjeldahl): 3.1%
- Alcohol furfúrico libre (GC): 22.4%
- Agua (Karl Fischer): 11.3%
- 10 - Formaldehído libre: 0.60%

Ejemplo 2 - Resina NS-1B (no según la invención: reducción del exceso de formaldehído realizada con 4,4'-isopropilidendifenol y urea).

Receta:

	a) Alcohol furfúrico	388.37 g
15	b) Paraformaldehído (89-91% de formaldehído)	92.41 g
	c) Agua	10.65 g
	d) Hidróxido de sodio, disolución acuosa al 30%	0.34 g
	e) Ácido láctico, disolución acuosa al 80%	8.23 g
	f) 4,4'-Isopropilidendifenol	17.00 g
20	g) Hidróxido de potasio, disolución acuosa al 48%	11.80 g
	h) Urea	10.60 g
	i) 3-Aminopropilmetildietoxisilano	1.15 g
	j) Agua	16.40 g

Normas de procesado:

- 25 - Cargar las materias primas a) b) c) d) e) en un reactor equipado con un condensador de reflujo
- Arrancar el agitador y mantenerlo funcionando durante toda la duración de la fabricación.
- Iniciar el calentamiento y llevar a reflujo (120-125°C) en 40-60'
- Mantener el reflujo (pH = 4.2-4.7) hasta la consecución de un contenido de alcohol furfúrico libre comprendido entre el 22 y el 25% (control cromatográfico de gases)
- 30 - Enfriar a 80°C
- Cargar las materias primas f) g) y mantener a 80°C durante 1 hora
- Enfriar a 60°C
- Cargar la materia prima h)
- Mantener a 50-60°C durante 1 hora.
- 35 - Cargar la materia prima i)
- Enfriar a 35°C
- Cargar la materia prima j)

La resina es transparente y tiene las siguientes características:

- pH a 25°C: 8.5
- Viscosidad a 20°C: 140 mPa.s
- Nitrógeno (Kjeldahl): 0.88%

- 5
- Alcohol furfurílico libre (GC): 22.6%
  - Agua (Karl Fischer): 11.6%
  - Formaldehído libre: 0.76%

Ejemplo 3 - Resina NS-1C (según la invención)

Receta

10	a) Alcohol furfurílico	388.37 g
	b) Paraformaldehído (89-91% de formaldehído)	92.41 g
	c) Agua	10.65 g
	d) Hidróxido de sodio, disolución acuosa al 30%	0.34 g
	e) Ácido láctico, disolución acuosa al 80%	8.23 g
15	f) Hidróxido de sodio, disolución acuosa al 30%	25.00 g
	g) Urea	5.30 g
	g) 3-Aminopropilmetildietoxisilano	1.10 g

Normas de procesado:

- Cargar las materias primas a) b) c) d) e) en un reactor equipado con un condensador de reflujo
- 20
- Arrancar el agitador y mantenerlo funcionando durante toda la duración de la fabricación.
  - Iniciar el calentamiento y llevar a reflujo (120-125°C) en 40-60'
  - Mantener el reflujo (pH = 4.2-4.7) hasta la consecución de un contenido de alcohol furfurílico libre comprendido entre el 22 y el 25% (control cromatográfico de gases)
  - Enfriar a 100°C
- 25
- Cargar lentamente la materia prima f)
  - Volver al reflujo
  - Mantener el reflujo (103-105°C) durante 25'
  - Enfriar a 60°C
  - Cargar la materia prima g)
- 30
- Mantener a 50-60°C durante 1 hora.
  - Cargar la materia prima h)
  - Enfriar a 35°C

La resina es transparente y tiene las siguientes características:

- pH a 25°C: 8.7
- 35
- Viscosidad a 20°C: 140 mPa.s
  - Nitrógeno (Kjeldahl): 0.46%
  - Alcohol furfurílico libre (GC): 23.1%

- Agua (Karl Fischer): 11.3%
- Formaldehído libre: 0.03%

A continuación se llevó a cabo una segunda serie de ensayos usando, para la condensación en un medio ácido, un catalizador diferente al usado en la primera serie de ensayos.

5 Ejemplo 4 - Resina NS-3A (no según la invención: reducción del exceso de formaldehído realizada con urea).

Receta:

	a) Alcohol furfúrico	388.37 g
	b) Paraformaldehído (89-91% de formaldehído)	92.41 g
	c) Agua	12.90 g
10	d) Hidróxido de sodio, disolución acuosa al 30%	1.26 g
	e) Ácido salicílico	10.13 g
	f) Urea	37.88 g
	g) Hidróxido de sodio, disolución acuosa al 30%	7.96 g
	g) 3-Aminopropilmetildietoxisilano	1.16 g
15	i) Agua	21.72 g

Normas de procesado:

- Cargar las materias primas a) b) c) d) e) en un reactor equipado con un condensador de reflujo
- Arrancar el agitador y mantenerlo funcionando durante toda la duración de la fabricación.
- Iniciar el calentamiento y llevar a reflujo (120-125°C) en 40-60'
- 20 - Mantener el reflujo (pH = 4.2-4.7) hasta la consecución de un contenido de alcohol furfúrico libre comprendido entre el 22 y el 25% (control cromatográfico de gases)
- Enfriar a 60°C
- Cargar la materia prima f)
- Mantener a 50-60°C durante 1 hora.
- 25 - Ajustar el pH a un valor mayor de 7.0 con la materia prima g)
- Cargar la materia prima h)
- Enfriar a 35°C
- Cargar la materia prima i)

La resina es transparente y tiene las siguientes características:

- 30 - pH a 25°C: 7.8
- Viscosidad a 20°C: 120 mPa.s
- Nitrógeno (Kjeldahl): 3.07%
- Alcohol furfúrico libre (GC): 22.9%
- Agua (Karl Fischer): 13.7%
- 35 - Formaldehído libre: 0.17%

Ejemplo 5 - Resina NS-3B (no según la invención: reducción del exceso de formaldehído realizada con 4,4'-isopropilidendifenol y urea).

Receta:

	a) Alcohol furfúrico	388.37 g
	b) Paraformaldehído (89-91% de formaldehído)	92.41 g
	c) Agua	12.90 g
	d) Hidróxido de sodio, disolución acuosa al 30%	1.26 g
5	e) Ácido salicílico	10.13 g
	f) 4,4'-Isopropilidendifenol	17.17 g
	g) Hidróxido de potasio, disolución acuosa al 48%	11.82 g
	h) Urea	10.71 g
	i) 3-Aminopropilmetildietoxisilano	1.16 g
10	j) Agua	19.60 g

Normas de procesado:

- Cargar las materias primas a) b) c) d) e) en un reactor equipado con un condensador de reflujo
- Arrancar el agitador y mantenerlo funcionando durante toda la duración de la fabricación.
- Iniciar el calentamiento y llevar a reflujo (120-125°C) en 40-60'
- 15 - Mantener el reflujo (pH = 4.2-4.7) hasta la consecución de un contenido de alcohol furfúrico libre comprendido entre el 22 y el 25% (control cromatográfico de gases)
- Enfriar a 80°C
- Cargar la materia prima f), por ejemplo, y mantener a 80°C durante 1 hora
- Enfriar a 60°C
- 20 - Cargar la materia prima h)
- Mantener a 50-60°C durante 1 hora.
- Cargar la materia prima i)
- Enfriar a 35°C
- Cargar la materia prima j)
- 25 La resina es transparente y tiene las siguientes características:
- pH a 25°C: 9.5
- Viscosidad a 20°C: 150 mPa.s
- Nitrógeno (Kjeldahl): 0.91%
- Alcohol furfúrico libre (GC): 22.2%
- 30 - Agua (Karl Fischer): 13.3%
- Formaldehído libre: 0.33%

Ejemplo 6 - Resina NS-3C (según la invención)

Receta:

	a) Alcohol furfúrico	388.37 g
35	b) Paraformaldehído (89-91% de formaldehído)	92.41 g
	c) Agua	12.90 g
	d) Hidróxido de sodio, disolución acuosa al 30%	1.26 g

e) Ácido salicílico	10.13 g
f) Hidróxido de sodio, disolución acuosa al 30%	25.25 g
g) Urea	5.35 g
g) 3-Aminopropilmetildietoxisilano	1.11 g

5 Normas de procesado:

- Cargar las materias primas a) b) c) d) e) en un reactor equipado con un condensador de reflujo
- Arrancar el agitador y mantenerlo funcionando durante toda la duración de la fabricación.
- Iniciar el calentamiento y llevar a reflujo (120-125°C) en 40-60'

10 - Mantener el reflujo (pH = 4.2-4.7) hasta la consecución de un contenido de alcohol furfúrico libre comprendido entre el 22 y el 25% (control cromatográfico de gases)

- Enfriar a 100°C
- Cargar lentamente la materia prima f)
- Volver a reflujo
- Mantener a reflujo (103-105°C) durante 25'

15 - Enfriar a 60°C

- Cargar la materia prima g)
- Mantener a 50-60°C durante 1 hora.
- Cargar la materia prima h)
- Enfriar a 35°C

20 La resina es transparente y tiene las siguientes características:

- pH a 25°C: 9.6
- Viscosidad a 20°C: 200 mPa.s
- Nitrógeno (Kjeldahl): 0.46%
- Alcohol furfúrico libre (GC): 23.2%

25 - Agua (Karl Fischer): 13.4%

- Formaldehído libre: 0.01%

Ejemplo 7 - Resina NS-2A (no según la invención: reducción del exceso de formaldehído realizada con urea).

Receta:

a) Alcohol furfúrico	388.37 g
30 b) Paraformaldehído (89-91% de formaldehído)	92.41 g
c) Agua	2.76 g
d) Hidróxido de sodio, disolución acuosa al 30%	3.10 g
e) Fosfato de dibutilo	5.19 g
f) Urea	36.89 g
35 g) Hidróxido de sodio, disolución acuosa al 30%	1.38 g
h) 3-Aminopropilmetildietoxisilano	1.13 g
i) Agua	28.33 g

Normas de procesado:

- Cargar las materias primas a) b) c) d) e) en un reactor equipado con un condensador de reflujo
- Arrancar el agitador y mantenerlo funcionando durante toda la duración de la fabricación.
- Iniciar el calentamiento y llevar a reflujo (120-125°C) en 40-60'
- 5 - Mantener el reflujo (pH = 4.2-4.7) hasta la consecución de un contenido de alcohol furfúrico libre comprendido entre el 22 y el 25% (control cromatográfico de gases)
  - Enfriar a 60°C
  - Cargar la materia prima f)
  - Mantener a 50-60°C durante 1 hora.
- 10 - Ajustar el pH a un valor mayor de 7.0 con la materia prima g)
  - Carga la materia prima h)
  - Enfriar a 35°C
  - Cargar la materia prima i)

La resina es transparente y tiene las siguientes características:

- 15 - pH a 25°C: 7.7
  - Viscosidad a 20°C: 110 mPa.s
  - Nitrógeno (Kjeldahl): 3.06%
  - Alcohol furfúrico libre (GC): 23.2%
  - Agua (Karl Fischer): 11.8%
- 20 - Formaldehído libre: 0.36%

Ejemplo 8 - Resina NS-2B (no según la invención: reducción del exceso de formaldehído realizada con 4,4'-isopropilidendifenol y urea).

Receta:

	a) Alcohol furfúrico	388.37 g
25	b) Paraformaldehído (89-91% de formaldehído)	92.41 g
	c) Agua	2.76 g
	d) Hidróxido de sodio, disolución acuosa al 30%	3.10 g
	e) Fosfato de dibutilo	5.19 g
	f) 4,4'-Isopropilidendifenol	16.72 g
30	g) Hidróxido de potasio, disolución acuosa al 48%	11.51 g
	h) Urea	10.48 g
	i) 3-Aminopropilmetildietoxisilano	1.13 g
	j) Agua	20.51 g

Normas de procesado:

- 35 - Cargar las materias primas a) b) c) d) e) en un reactor equipado con un condensador de reflujo.
- Arrancar el agitador y mantenerlo funcionando durante toda la duración de la fabricación.
- Iniciar el calentamiento y llevar a reflujo (120-125°C) en 40-60'

- Mantener el reflujo (pH = 4.2-4.7) hasta la consecución de un contenido de alcohol furfúrico libre comprendido entre el 22 y el 25% (control cromatográfico de gases)

- Enfriar a 80°C

- Cargar las materias primas f) g) y mantener a 80°C durante 1 hora

5 - Enfriar a 60°C

- Cargar la materia prima h)

- Mantener a 50-60°C durante 1 hora.

- Cargar la materia prima i)

- Enfriar a 35°C

10 - Cargar la materia prima j)

La resina es transparente y tiene las siguientes características:

- pH a 25°C: 9.8

- Viscosidad a 20°C: 130 mPa.s

- Nitrógeno (Kjeldahl): 0.88%

15 - Alcohol furfúrico libre (GC): 22.6%

- Agua (Karl Fischer): 11.9%

- Formaldehído libre: 0.16%

Ejemplo 9 - Resina NS-2C (según la invención)

Receta

20	a) Alcohol furfúrico	388.37 g
	b) Paraformaldehído (89-91% de formaldehído)	92.41 g
	c) Agua	2.76 g
	d) Hidróxido de sodio, disolución acuosa al 30%	3.10 g
	e) Fosfato de dibutilo	5.19 g
25	f) Hidróxido de sodio, disolución acuosa al 30%	24.59 g
	g) Urea	5.21 g
	g) 3-Aminopropilmetildietoxisilano	1.08 g

Normas de procesado:

- Cargar las materias primas a) b) c) d) e) en un reactor equipado con un condensador de reflujo.

30 - Arrancar el agitador y mantenerlo funcionando durante toda la duración de la fabricación.

- Iniciar el calentamiento y llevar a reflujo (120-125°C) en 40-60'

- Mantener el reflujo (pH = 4.2-4.7) hasta la consecución de un contenido de alcohol furfúrico libre comprendido entre el 22 y el 25% (control cromatográfico de gases)

- Enfriar a 100°C

35 - Cargar lentamente la materia prima f)

- Volver al reflujo

- Mantener a reflujo (103-105°C) durante 25'

- Enfriar a 60°C
- Cargar la materia prima g)
- Mantener a 50-60°C durante 1 hora.
- Carga la materia prima h)

5 - Enfriar a 35°C

La resina es transparente y tiene las siguientes características:

- pH a 25°C: 9.2
- Viscosidad a 20°C: 140 mPa.s
- Nitrógeno (Kjeldahl): 0.46%

10 - Alcohol furfúrico libre (GC): 24.3%

- Agua (Karl Fischer): 11.7%
- Formaldehído libre: 0.05 %

Ejemplo 10 – Ejemplo Comparativo: estabilidad de almacenamiento (vida útil)

15 Para evaluar la vida útil de las resinas según la invención, se realizó un intento de simular las condiciones extremas a las que están sometidos los artículos durante el transporte por mar: algunas muestras de resina, colocadas en recipientes sellados, se almacenaron a una temperatura de 55°C. La viscosidad se midió a intervalos regulares, a 20°C, anotando cualquier cambio de homogeneidad.

Los resultados se enumeran en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1

	Resina NS-1B (no según la invención)	Resina NS-1C (según la invención)
Viscosidad a 20°C, inicial	140 mPa.s	140 mPa.s
Viscosidad a 20°C, después de 14 días	160 mPa.s	140 mPa.s
Viscosidad a 20°C, después de 30 días	170 mPa.s	140 mPa.s

20 Las muestras mantuvieron su homogeneidad en las condiciones de ensayo extremas. El aumento insignificante o no existente de la viscosidad garantiza por lo menos 6 meses de estabilidad a temperaturas de almacenamiento estándar. En cualquier caso, el comportamiento de la muestra según la invención es por lo menos igual o mejor que el de la muestra no según con la invención.

25 Ensayos tecnológicos

Composición de las mezclas:

100 partes en peso de arena de sílice francesa LA 32

0.4 partes en peso de ácido p-toluensulfónico, disolución acuosa al 65%

1.0 partes en peso de resina

30 Las mezclas se prepararon en un laboratorio usando un mezclador rápido KitchenAid Artisan.

Con las mezclas mencionadas anteriormente, se establecieron barras +GF+ estándar, que tienen una sección de rotura cuadrada de 5 cm<sup>2</sup>.

La resistencia a la flexión de dichas barras se midió después de 3, 5 y 24 horas después de la descarga de la

mezcla del mezclador, usando un dispositivo BENET (mod. COE).

5 Se debe tener en cuenta que la presencia de formaldehído afecta positivamente el rendimiento de los sistemas de aglomerante. Como resultado, las resinas de furano según la presente invención, que están casi libres de formaldehído, tienen resistencias inferiores en ensayos de laboratorio cuando se compara con las resinas tradicionales, más ricas en formaldehído. Sin embargo, en las condiciones operativas en la fundición, las diferencias en la resistencia se cancelan gracias al uso de arenas recuperadas y mezcladores rápidos que minimizan el tiempo de contacto entre la resina y el endurecedor durante la mezcla.

10 De este modo, los ensayos de prueba en la fundición mostraron claramente que el uso de aglomerantes con un contenido de formaldehído muy bajo no requiere una adición de resina adicional para compensar la disminución de la resistencia que se encuentra en el laboratorio.

La tabla 2 a continuación resume los resultados obtenidos:

Tabla 2

Resina	Formaldehído libre. %	Temperatura ambiente. °C	Humedad relativa. %	Set time		Resistencia a la flexión, después de:		
				Inicio	Fin	3 h	5 h	24 h
NS-1A	0.60	18	43	12'	17'	230	280	335
NS-1B	0.76	19	47	9'	14'	220	330	375
NS-1C (*)	0.03	18	46	13'	20'	270	290	320
NS-3A	0.17	17	46	12'	18'	190	220	265
NS-3B	0.33	18	46	10'	14'	270	330	355
NS-3C (*)	0.01	18	44	10'	14'	290	320	330
(*) ejemplos según la invención								

15 Los resultados muestran un buen rendimiento de estas resinas según la invención (NS-1C y NS-3C) como aglomerantes de fundición a pesar de que su contenido de formaldehído es mucho más bajo que el de las resinas no según la invención (NS-1A, NS-1B, NS-3A, NS-3B).

Ejemplo 11 – Medida del formaldehído desprendido durante el curado.

20 Para establecer la existencia de una relación entre el contenido de formadehído de un sistema aglomerante y la cantidad de formaldehído desprendido en condiciones de uso en la fundición, se realizó una medida del formaldehido desprendido durante el curado de las resinas de los Ejemplos NS-1A, NS-1B y NS-1C.

**Equipo**

Mezclador de brazo rasante de laboratorio, de aproximadamente 7 litros de capacidad, equipado con una tapa retirable. La tapa se ajusta en la proximidad del borde exterior de:

- 25 - un orificio circular, 30 mm de  $\varnothing$ , para cargar el endurecedor y la resina, y para la entrada de aire durante el muestreo;
- dos orificios circulares, 23 mm de  $\varnothing$ , para la inserción sellada de los tubos de succión flexibles de dos muestreadores. Los dos orificios están próximos entre sí y están diametralmente opuestos al orificio de 30 mm.

**Composición de la mezcla**

30 Es la misma composición que se especifica para los ensayos tecnológicos.

**Procedimiento de muestreo**

- Cargar la arena (2500 gramos) en el mezclador y cerrar la tapa
- Conectar los tubos de succión de los dos muestreadores a los dos orificios de la tapa
- Apagar el aire acondicionado y el extractor de la cámara.
- 5 - Arrancar el mezclador y déjalo funcionar durante todo el ensayo.
  - Arrancar los muestreadores
  - Cargar el endurecedor a través del orificio de 30 mm en la tapa.
  - Dejar agitar durante 60".
  - Cargar la resina a través del orificio de 30 mm en la tapa.
- 10 - Después de 45', apagar los muestreadores y el mezclador.

**Resultados:**

Los resultados de los parámetros cromatográficos de los gases analizados para las muestras de aire aspiradas durante la reacción de curado del aglomerante se resumen en la tabla 3 a continuación. La determinación cromatográfica de gases del contenido de formaldehído en dichas muestras de aire se realizó según el método US EPA 11A, es decir, según el método usado habitualmente para determinar la concentración de formaldehído en lugares de trabajo.

Tabla 3

	NS-1A	NS-1B	NS-1C
Volumen de aire aspirado, litros N	17	17	17
Formaldehído, mg	1.53	2.57	0.27

Los resultados muestran claramente que la resina según la invención (NS-1C), no solo tiene un contenido de formaldehído inferior en comparación con las dos resinas (NS-1 A y NS-1B) que no son según la invención, sino que también produce una significativamente más baja emisión de formaldehído en el aire, en las condiciones de uso en la fundición.

Ejemplo 12 - Resina NS-2D (según la invención, alcohol furfúrico inferior al 13.5%)

**Receta**

- 25 a) Alcohol furfúrico 388.37 g
- b) Paraformaldehído (89-91% formaldehído) 171.47 g
- c) Agua 7.68 g
- d) Hidróxido de sodio, disolución acuosa al 30% 4.47 g
- e) Ácido benzoico 15.04 g
- 30 f) Hidróxido de sodio, disolución acuosa al 30% 46.70 g
- g) Urea 6.40 g
- g) 3-Aminopropilmetildietoxisilano 1.28 g

**Normas de procesado:**

- Cargar las materias primas a) b) c), 30% en peso de materia prima del punto d) y materia prima e) en un reactor equipado con un condensador de reflujo
- 35 - Arrancar el agitador y mantenerlo funcionando durante toda la duración de la fabricación.

## ES 2 737 299 T3

- Calentar a reflujo (120-125°C) en 40-60'

- Mantener el reflujo (pH prescrito 5.0-5.5), verificar dos veces el pH cada hora y devolverlo al intervalo prescrito con más adiciones de materia prima d) hasta la consecución de un contenido de alcohol furfúrico libre comprendido entre el 11 y el 13% (control cromatográfico de gases)

5 - Enfriar a 100°C

- Cargar lentamente la materia prima f)

- Volver al reflujo

- Mantener el reflujo (103-105°C) durante 25'

- Enfriar a 60°C

10 - Cargar la materia prima g)

- Mantener a 50-60°C durante 1 hora.

- Cargar la materia prima h)

- Enfriar a 35°C

La resina es transparente y tiene las siguientes características:

15 - pH a 25°C: 7.2

- Viscosidad a 20°C: 230 mPa.s

- Nitrógeno (Kjeldahl): 0.46%

- Alcohol furfúrico libre (GC): 12.1%

- Agua (Karl Fischer): 12.5%

20

## REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de resinas de furano que comprende las siguientes etapas:
  - a) Reacción entre alcohol furfúrico y formaldehído en presencia de un catalizador ácido;
- 5 b) Tratamiento térmico con una base fuerte del polímero de condensación formado en la etapa a), realizado a una temperatura comprendida entre 90°C y 115°C, y en el que la base fuerte se añade en una cantidad comprendida entre el 35% y el 80% de la cantidad estequiométrica del formaldehído presente;
- c) Adición de urea.
- 10 2. Un método según la reivindicación 1, en el que el catalizador ácido de la etapa a) es un ácido orgánico con un pKa a 25°C mayor o igual a 2.5 y/o una sal del mismo, preferentemente con un pKa a 25°C comprendido en el intervalo de 2.75 a 6, e incluso más preferentemente con un pKa a 25°C comprendido en el intervalo de 3 a 5.
3. Un método según la reivindicación 1, en el que el catalizador ácido de la etapa a) es un éster alquílico ácido de ácido fosforoso y/o ácido fosfórico y/o una sal del mismo.
- 15 4. Un método según la reivindicación 1, en el que la base fuerte en la etapa b) se selecciona de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de calcio, preferentemente hidróxido de sodio.
5. Un método según la reivindicación 1, en el que la etapa b) se realiza a una temperatura comprendida entre 103°C y 105°C.
6. Un método según la reivindicación 1, en el que la cantidad de urea añadida en la etapa c) no es más del 4.3% en peso, preferentemente no más del 2.2% en peso, basado en el peso de la resina acabada.
- 20 7. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por comprender las etapas adicionales de:
  - d) Enfriamiento;
  - e) Adición de aditivos;
 en el que dichas etapas d) y e) preferentemente se realizan simultáneamente.
8. Un método según la reivindicación 7, en el que los aditivos añadidos son compuestos de silano, preferentemente 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano y/o 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, y/o los aditivos añadidos son derivados de fenol, preferentemente resinas fenólicas.
- 25 9. Las resinas de furano obtenibles según el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizadas por comprender un porcentaje de formaldehído libre inferior al 0.1% en peso, medido por el método descrito en la presente memoria descriptiva y un porcentaje de nitrógeno inferior al 2% en peso, preferentemente inferior al 1% en peso, basado en el peso de la resina de furano, en el que el contenido de nitrógeno se determina por el método Kjeldahl.
- 30 10. Las resinas de furano según la reivindicación 9, caracterizadas por estar modificadas con resinas fenólicas.
11. El uso de resinas de furano según una cualquiera de las reivindicaciones 9-10, para la producción de mezclas de aglomerante de fundición, preferentemente para mezclas de aglomerante sin hornear.
- 35 12. Las mezclas de aglomerante de fundición, preferentemente mezclas de aglomerante sin hornear, que comprenden las resinas de furano según una cualquiera de las reivindicaciones 9-10.
13. Los sistemas de aglomerante de fundición, preferentemente sistemas de aglomerante sin hornear, que comprenden las mezclas de aglomerante según la reivindicación 12 y un endurecedor ácido.
- 40 14. Los núcleos y/o moldes de fundición, que comprenden las mezclas de aglomerante según la reivindicación 12 y arena y/u otro material refractario.
15. Un procedimiento para la producción de núcleos y/o moldes de fundición según la reivindicación 14, en el que un endurecedor ácido se mezcla con arena y/u otro material refractario, y con las mezclas de aglomerante según la reivindicación 12, a temperatura ambiente.
16. Los núcleos y/o moldes de fundición, obtenibles según el procedimiento de la reivindicación 15.
- 45 17. El uso de resinas de furano según una cualquiera de las reivindicaciones 9-10, para la producción de ladrillos refractarios o masas refractarias destinadas a la industria metalúrgica o de fabricación de vidrio.

18. Las mezclas de aglomerante para la producción de ladrillos refractarios o masas refractarias destinadas a la industria metalúrgica o de fabricación de vidrio, que comprenden las resinas de furano según cualquiera de las reivindicaciones 9-10.
- 5 19. Los sistemas de aglomerante para la producción de ladrillos refractarios o masas refractarias destinadas a la industria metalúrgica o de fabricación de vidrio, que comprenden las mezclas de aglomerante según la reivindicación 12 y un endurecedor de ácido.
20. Un procedimiento para la producción de ladrillos refractarios o masas refractarias destinadas a la industria metalúrgica o de fabricación de vidrio, en el que un endurecedor ácido se mezcla con arena y/u otro material refractario, y con las mezclas de aglomerante según la reivindicación 18, a temperatura ambiente.
- 10 21. Los ladrillos refractarios o masas refractarias destinadas a la industria metalúrgica o de fabricación de vidrio, obtenibles según el procedimiento de la reivindicación 20.