

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 455**

51 Int. Cl.:

**B22C 1/10** (2006.01)

**B22C 1/16** (2006.01)

**B22C 1/20** (2006.01)

**B22C 9/12** (2006.01)

**B22D 15/00** (2006.01)

**B22D 29/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2007** **E 07100920 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019** **EP 1955792**

54 Título: **Proceso para fabricar núcleos conformados de fundición y para colar metales**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**31.01.2020**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)**  
**420, rue d'Estienne d'Orves**  
**92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**KOCH, DIETHER;**  
**MULLER, JENS;**  
**ROZE, JEAN-CLAUDE;**  
**VACELET, PIERRE-HENRI y**  
**VAN HEMELRYCK, BRUNO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 739 455 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

Proceso para fabricar núcleos conformados de fundición y para colar metales

Esta invención se refiere a composiciones aglutinantes útiles en la técnica de la fundición para fabricar núcleos que se endurecen a temperatura ambiente. También se refiere a combinaciones de un agregado para fundición, como arena y un aglutinante, generalmente en base a resinas fenólicas (de fenol-aldehído) y poliisocianatos, que, cuando forman una masa coherente con el agregado en un molde, generalmente un molde de acero, son capaces de curarse a temperatura ambiente mediante un agente de curado. Los núcleos autoportantes así obtenidos pueden utilizarse para obtener piezas coladas metálicas.

Cuando las resinas curadas están basadas en resinas fenólicas y poliisocianatos, el proceso anterior utilizado en fundiciones se denomina Proceso de Caja Fría de Poliuretano (PUCB, por sus siglas en inglés).

De acuerdo con este método, se utiliza un sistema aglutinante de poliuretano de dos componentes para la unión de la arena. El primer componente consiste en una disolución de un polioliol, que contiene al menos dos grupos OH por molécula. El segundo componente es una disolución de un isocianato que tiene al menos dos grupos NCO por molécula.

Hace ya tiempo que se conoce el uso de aminas terciarias como agentes de curado en el PUCB: véase, por ejemplo, los documentos US 3.429.848; US 3.485.797; US 3.676.392; y US 3.432.457. Dichas aminas terciarias se utilizan a veces con sales de metales y confieren un rápido curado de las resinas de fenol formaldehído y poliisocianato a temperatura ambiente. Estas pueden agregarse al sistema aglutinante antes de la etapa del moldeado para hacer reaccionar los dos componentes (US 3.676.392) o pueden pasar en forma gaseosa a través de una mezcla conformada de un agregado y el aglutinante (US 3.409.579).

En general, las resinas fenólicas se utilizan como polioles, que se preparan a través de la condensación de fenol con aldehídos, preferiblemente formaldehído, en la fase líquida, a temperaturas de hasta aproximadamente 130°C, en presencia de catalizadores de metales divalentes. La fabricación de dichas resinas fenólicas se describe en detalle en el documento US 3.485.797. Además de fenol no sustituido, pueden utilizarse fenoles sustituidos, especialmente o-cresol y p-nonilfenol (véase, por ejemplo, EP-A-1 83 782).

Según el documento EP-B-0 177 871, pueden utilizarse, como componentes de la reacción adicionales, monoalcoholes alifáticos con uno a ocho átomos de carbono, para preparar resinas fenólicas alcoxiladas. De acuerdo con esta patente, el uso de resinas fenólicas alcoxiladas en el aglutinante tiene como resultado aglutinantes que poseen una mayor estabilidad térmica.

Como disolventes para los componentes fenólicos, generalmente se utilizan mezclas de disolventes polares de alto punto de ebullición (por ejemplo, ésteres y cetonas) e hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición.

Las aminas terciarias preferidas para procesos de curado de caja fría de poliuretano (PUCB) son trimetilamina (TMA), dimetiletilamina (DMEA), dimetilisopropilamina (DMIPA), dimetilpropilamina (DMPA) y trietilamina (TEA). Se usan de forma individual.

El catalizador generalmente se introduce como una combinación de gas inerte y una amina gaseosa. El punto de ebullición de la amina se encuentra preferiblemente por debajo de los 100°C para permitir la evaporación y para lograr una concentración de amina satisfactoria en la mezcla de gas inerte-amina inyectada en el molde de acero. Un punto de ebullición por debajo de los 100°C también ayuda a evitar la condensación de la amina cuando entra en contacto con los moldes de acero. Sin embargo, el punto de ebullición de la amina preferiblemente debe ser lo suficientemente alto como para facilitar la manipulación de la amina. La trimetilamina (TMA) es un gas a temperatura ambiente normal (punto de ebullición (Peb) 2,87°C), lo que dificulta su manipulación. Existen otras desventajas con las aminas terciarias de bajo punto de ebullición: la conocida amina terciaria DMEA de bajo punto de ebullición (Peb 37°C) presenta características organolépticas no deseadas. En particular, tiene un fuerte olor a amoníaco. Más aun, esta amina se impregna muy fácilmente en la piel y en la ropa, lo que hace que el ambiente de trabajo se vuelva muy incómodo cuando se utiliza.

Por otro lado, el punto de ebullición de 89°C de la trietilamina (TEA) es probablemente el punto de ebullición factible más alto porque la TEA tiende a condensarse fuera de la mezcla gaseosa en la tubería que lleva la mezcla de gas inerte-amina al molde de acero en invierno y, además, se encuentran lugares que no están bien curados en los núcleos de arena producidos en el molde de acero. El peso molecular de la amina debe ser lo suficientemente bajo como para permitir una fácil difusión de la amina a través de la arena en el molde de acero, en particular en las esquinas del molde. La TEA, con un peso molecular de 101, es probablemente la amina con el peso molecular más alto permisible para el denominado Proceso Frío; tiene un olor de una intensidad muy baja y un olor a amina muy bajo, pero exhibe una capacidad de curado más baja que las aminas terciarias con peso molecular y punto de ebullición más bajos.

Desde el punto de vista industrial, las aminas terciarias que contienen 5 átomos de carbono, tales como DMIPA (Pm 87, Peb 67°C) o DMPA (Pm 87, Peb 65-68°C) o DEMA (Pm = 87, Peb 65°C), son aminas terciarias adecuadas en el campo de los agentes catalíticos de gasificación para curar resinas en procesos de caja fría. Las aminas terciarias que

contienen 5 átomos de carbono requieren un menor suministro de energía y temperaturas de gasificación más bajas en equipos para PUCB que la TEA. La DMIPA tiene una mejor reactividad que la TEA: 1 kg de DMIPA es capaz de curar aproximadamente 1200 kg de mezcla de arena/resina, mientras que 1 kg de TEA es capaz de curar solamente 900 kg de la misma mezcla de arena/resina. La DMIPA es menos olorosa que la amina terciaria DMEA más ligera.

- 5 Sin embargo, aún existe la necesidad de proporcionar una catálisis mejorada para el proceso de caja fría, es decir, un catalizador que endurezca las resinas aglutinantes más rápidamente que las aminas terciarias que contienen 5 carbonos o más y que no tenga el fuerte, irritante y penetrante olor a amoníaco asociado a las aminas terciarias que contienen 4 ó 3 carbonos tales como dimetiletilamina (DMEA) o trimetilamina (TMA).

#### SUMARIO DE LA INVENCION

- 10 La invención se refiere a un proceso para preparar una forma para fundición mediante el proceso de caja fría.

El proceso requiere menores cantidades de catalizador de curado y parece ser más rápido y menos oloroso que los llevados a cabo con catalizadores de curado conocidos.

La invención se refiere a un proceso para preparar una forma para fundición mediante el proceso de caja fría, el cual comprende las siguientes etapas:

- 15 (a) formar una mezcla para la fundición con el aglutinante y un agregado,  
 (b) formar una forma para fundición mediante la introducción de la mezcla para la fundición obtenida en la etapa (a) en un patrón,  
 (c) poner en contacto la mezcla para la fundición conformada con un catalizador de curado que consiste en una  
 20 mezcla de al menos dos aminas terciarias, que tienen reactividad al curado y/o diferencia de olor, en forma líquida o, preferiblemente, gaseosa, opcionalmente con un portador inerte,  
 (d) endurecer la mezcla de agregado-resinas para dar una forma dura, sólida, curada, y  
 (e) retirar la forma para fundición endurecida de la etapa (d) del patrón.

El sistema aglutinante comprende al menos un componente de resina fenólica y al menos un componente de isocianato.

- 25 Las resinas fenólicas generalmente son fabricadas por condensación de fenoles y aldehídos (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. A19, páginas 371 y sig., 5.<sup>a</sup> edición, VCH Publishing House, Weinheim). También pueden utilizarse fenoles sustituidos y mezclas de estos. Todos los fenoles sustituidos convencionalmente utilizados son adecuados. Los aglutinantes fenólicos preferiblemente no están sustituidos, ya sea en ambas de las posiciones orto o en una posición orto y en la posición para, con el fin de permitir la polimerización. Las restantes posiciones del anillo  
 30 pueden estar sustituidas. No existe ninguna limitación particular en cuanto a la elección del sustituyente, siempre y cuando este no influya negativamente en la polimerización del fenol y el aldehído. Los ejemplos de fenoles sustituidos son fenoles sustituidos con alquilo, fenoles sustituidos con arilo, fenoles sustituidos con cicloalquilo, fenoles sustituidos con alquenilo, fenoles sustituidos con alcoxi, fenoles sustituidos con ariloxi y fenoles sustituidos con halógeno.

- 35 Los sustituyentes nombrados anteriormente tienen de 1 a 26, y preferiblemente de 1 a 12, átomos de carbono. Los ejemplos de fenoles adecuados, además de los fenoles no sustituidos especialmente preferidos, son o-cresol, m-cresol, p-cresol, 3,5-xilol, 3,4-xilol, 3,4,5-trimetilfenol, 3-etilfenol, 3,5-dietilfenol, p-butilfenol, 3,5-dibutilfenol, p-amilfenol, ciclohexilfenol, p-octilfenol, 3,5-diciclohexilfenol, p-crotilfenol, p-fenilfenol, 3,5-dimetoxifenol, 3,4,5-trimetoxifenol, p-etoxifenol, p-butoxifenol, 3-metil-4-metoxifenol y p-fenoxifenol. En particular, se prefiere el fenol en sí mismo.

- 40 Pueden utilizarse dentro del alcance de la invención todos los aldehídos, que normalmente se utilizan para la fabricación de resinas fenólicas. Ejemplos de éstos son formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, furfuraldehído y benzaldehído. Preferiblemente, los aldehídos comúnmente utilizados deben tener la fórmula general R'CHO, en donde R' es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1-8 átomos de carbono. Se prefiere particularmente el formaldehído, ya sea en su forma acuosa diluida o como paraformaldehído.

- 45 Para preparar las resinas de resol fenólicas, debería utilizarse una relación molar de aldehído a fenol de al menos 1,0. Se prefiere una relación molar de aldehído a fenol de al menos 1:1,0, siendo la más preferida de al menos 1:0,58.

- 50 Para obtener resinas fenólicas modificadas con alcoxi se utilizan alcoholes alifáticos primarios y secundarios que tienen un grupo OH que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. Los alcoholes primarios o secundarios adecuados incluyen, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol y hexanol. Se prefieren los alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono, en particular metanol y butanol.

La fabricación de resinas fenólicas modificadas con alcoxi se describe, en el documento EP-B-0 177 871. Estas pueden fabricarse usando un proceso de una etapa o de dos etapas. En el proceso de una etapa, los componentes

fenólicos, el aldehído y el alcohol se hacen reaccionar en presencia de catalizadores adecuados. Con el proceso de dos etapas, primero se fabrica una resina sin modificar, la cual se trata posteriormente con alcohol.

5 La relación de alcohol con respecto al fenol influye en las propiedades de la resina, así como también en la velocidad de la reacción. Preferiblemente, la relación molar de alcohol a fenol es menor de 0,25. Se prefiere mayormente una relación molar de 0,18-0,25. Si la relación molar de alcohol a fenol es mayor de 0,25, la resistencia a la humedad disminuye.

Los catalizadores adecuados son sales divalentes de Mn, Zn, Cd, Mg, Co, Ni, Fe, Pb, Ca y Ba. Se prefiere el acetato de zinc.

10 La alcoxilación conduce a resinas con una baja viscosidad. Las resinas predominantemente exhiben puentes de bencil éter orto-orto y, más aún, en la posición orto y para con respecto a los grupos OH fenólicos, exhiben grupos alcoximetileno con la fórmula general  $-(CH_2O)_nR$ . En este caso, R es el grupo alquilo del alcohol y n es un número entero pequeño en el intervalo de 1 a 5.

15 Pueden utilizarse todos los disolventes que se usan convencionalmente en los sistemas aglutinantes en el campo de la tecnología de la fundición. Incluso es posible utilizar hidrocarburos aromáticos en grandes cantidades como elementos esenciales en la disolución, si no fuera porque estos disolventes no se prefieren por consideraciones ambientales. Por esta razón, se prefiere el uso de disolventes orgánicos polares ricos en oxígeno como disolventes para los componentes de la resina fenólica. Los más adecuados son éster de ácido dicarboxílico, éster de éter glicólico, diéster glicólico, glicol diéter, cetona cíclica, éster cíclico (lactona) o carbonato cíclico.

20 Se prefieren la cetona cíclica y el carbonato cíclico. El éster de ácido dicarboxílico exhibe la fórmula  $R1OOC-R2-COOR1$ , en donde R1, representa un grupo alquilo independiente con 1-12, y preferiblemente 1-6 átomos de carbono, y R2 es un grupo alquileo con 1-4 átomos de carbono. Un ejemplo es el éster dimetilico de ácidos carboxílicos con 4 a 6 átomos de carbono que puede, por ejemplo, obtenerse con el nombre de éster dibásico de DuPont. Los ésteres de glicol éter son aglutinantes con la fórmula  $R3-O-R4-OOCR5$ , en donde R3 representa un grupo alquilo con 1-4 átomos de carbono, R4 es un grupo alquileo con 2-4 átomos de carbono, y R5 es un grupo alquilo con 1-3 átomos de carbono (por ejemplo, glicolacetato de butilo), siendo el eteracetato glicólico el preferido. Los diésteres glicólicos exhiben la fórmula general  $R5COO-R4-OOCR5$ , en donde R4 y R5 son como se definieron anteriormente y los restantes R5 se seleccionan, independientemente uno del otro (por ejemplo, diacetato de propilenglicol), siendo el diacetato glicólico el preferido. El glicol diéter se caracteriza por tener la fórmula  $R3-O-R4-O-R3$ , donde R3 y R4 son como se definieron anteriormente y los restantes R3 se seleccionan independientemente uno del otro (por ejemplo, dipropilenglicol dimetil éter). Son igualmente adecuados la cetona cíclica, el éster cíclico y el carbonato cíclico con 4-5 átomos de carbono (por ejemplo, carbonato de propileno). Los grupos alquilo y alquileo pueden ser ramificados o sin ramificar.

35 Estos disolventes polares orgánicos pueden usarse preferiblemente como disolventes independientes para la resina fenólica o en combinación con ésteres de ácidos grasos, en donde debería predominar el contenido de disolventes ricos en oxígeno en una mezcla de disolventes. El contenido de disolventes ricos en oxígeno es preferiblemente al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 55% en peso de los disolventes totales.

40 Reducir el contenido de los disolventes en los sistemas aglutinantes puede tener un efecto positivo en el desarrollo de humo. Si bien las resinas fenólicas convencionales generalmente contienen aproximadamente 45% en peso y, a veces, hasta 55% en peso de disolventes, con el fin de alcanzar una viscosidad del proceso aceptable (de hasta 400 mPa.s), la cantidad de disolvente en el componente fenólico puede restringirse a un máximo de 40% en peso, y preferiblemente incluso al 35% en peso, a través del uso de las resinas fenólicas de baja viscosidad descritas en la presente memoria, en donde la viscosidad dinámica se determina mediante un proceso de husillo de cabeza Brookfield.

45 Si se usan resinas fenólicas no modificadas con alcoxi convencionales, la viscosidad con cantidades reducidas de disolvente cae muy fuera del intervalo, lo cual es favorable para aplicaciones técnicas de hasta aproximadamente 400 mPa.s. En algunas partes la solubilidad es también tan mala que puede observarse separación de fases a temperatura ambiente. Al mismo tiempo, la resistencia inmediata de los núcleos fabricados con este sistema aglutinante es muy baja. Los sistemas aglutinantes adecuados exhiben una resistencia inmediata de al menos 150 N/cm<sup>2</sup> cuando se utilizan 0,8 partes en peso de la resina fenólica y del componente de isocianato por 100 partes en peso de un agregado, como por ejemplo Quarsand H32 (véase, por ejemplo, el documento EP 771.599 o el documento DE 4.327.292).

55 La adición de ésteres de ácidos grasos al disolvente del componente fenólico conduce a propiedades de liberación particularmente buenas. Los ácidos grasos son adecuados, tales como, por ejemplo, aquellos que tienen 8 a 22 carbonos, que se esterifican con un alcohol alifático. Normalmente se utilizan ácidos grasos de origen natural como, por ejemplo, los de tall oil, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de germen y aceite de coco. En lugar de aceites naturales, que se encuentran en la mayoría de las mezclas de distintos ácidos grasos, obviamente pueden utilizarse ácidos grasos simples, como ácido graso palmítico o ácido graso mirístico.

Los monoalcoholes alifáticos con de 1 a 12 carbonos son particularmente adecuados para la esterificación de ácidos grasos. Se prefieren los alcoholes con 1 a 10 átomos de carbono, siendo especialmente preferidos los alcoholes con 4 a 10 átomos de carbono. Basándose en la baja polaridad de los ésteres de ácidos grasos, cuyos componentes alcohólicos exhiben 4 a 10 átomos de carbono, es posible reducir la cantidad de ésteres de ácidos grasos y reducir la acumulación de humo. Puede obtenerse comercialmente una línea de ésteres de ácidos grasos.

Los ésteres de ácidos grasos, cuyos componentes alcohólicos contienen de 4 a 10 átomos de carbono, son especialmente ventajosos, ya que también proporcionan a los sistemas aglutinantes excelentes propiedades de liberación cuando su contenido en el componente disolvente del componente fenólico es menor del 50% en peso en función de la cantidad total de los disolventes en el componente de resina fenólica. Son ejemplos de ésteres de ácidos grasos con componentes alcohólicos más largos los ésteres butílicos de ácidos oleicos y ácido graso de tall oil, así como también los octil-decilesteres de ácidos grasos de aceite de tall oil.

Al utilizar las resinas fenólicas modificadas con alcoxi descritas en la presente memoria pueden evitarse los hidrocarburos aromáticos como disolventes para el componente fenólico. Esto se debe a la excelente polaridad de los aglutinantes. Ahora pueden utilizarse disolventes polares orgánicos ricos en oxígeno como disolventes independientes. A través del uso de resinas fenólicas modificadas con alcoxi, la cantidad necesaria de disolventes puede restringirse a menos del 35% en peso del componente fenólico. Esto es posible gracias a la baja viscosidad de las resinas. Más aún, puede evitarse el uso de hidrocarburos aromáticos. Más aún, el uso de sistemas aglutinantes con al menos 50% en peso de los disolventes orgánicos polares ricos en oxígeno precedentes como componentes en los disolventes de los componentes fenólicos conduce a un indudable menor desarrollo de humo en comparación con los sistemas convencionales con una alta proporción de ésteres de ácidos grasos en el disolvente.

Ambos componentes del sistema aglutinante incluyen un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático, preferiblemente con 2 a 5 grupos isocianato. Dependiendo de las propiedades deseadas, cada uno también puede incluir mezclas de isocianatos orgánicos. Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos alifáticos como, por ejemplo, hexametilendiisocianato, poliisocianatos alicíclicos como, por ejemplo, 4,4'-diclohexilmetanodiisocianato, y derivados dimetílicos de estos. Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados son toluol-2,4-diisocianato, toluol-2,6-diisocianato, 1,5-naftalendiisocianato, trifenilmetanotriisocianato, xililendiisocianato y sus derivados metílicos, polimetilenopolifenil isocianato y clorofenileno-2,4-diisocianato. Los poliisocianatos preferidos son poliisocianatos aromáticos, en particular, poliisocianatos de polimetilenopolifenilo tales como diisocianato de difenilmetano.

En general se utiliza 10-500% en peso de los poliisocianatos en comparación con el peso de las resinas fenólicas. Se prefiere 20-300% en peso de los poliisocianatos. Pueden utilizarse poliisocianatos líquidos en forma no diluida, mientras que poliisocianatos sólidos o viscosos pueden disolverse en disolventes orgánicos. El disolvente puede consistir en hasta 80% en peso de los componentes de isocianato. Pueden utilizarse como disolventes para el poliisocianato los ésteres de ácidos grasos mencionados anteriormente o una mezcla de ésteres de ácidos grasos y hasta 50% en peso de disolventes aromáticos. Los disolventes aromáticos adecuados son naftaleno, naftaleno sustituidos con alquilo, bencenos sustituidos con alquilo y mezclas de estos. Especialmente preferidos son los disolventes aromáticos, que consisten en mezclas de los disolventes aromáticos mencionados anteriormente y que tienen un intervalo de puntos de ebullición entre 140 y 230°C. Sin embargo, se prefiere no utilizar ningún disolvente aromático. Preferiblemente, la cantidad de poliisocianato utilizado hace que la cantidad del grupo isocianato sea de 80 a 120% con respecto a la cantidad del grupo hidroxilo libre de la resina.

Además de los componentes ya mencionados, los sistemas aglutinantes pueden incluir aditivos convencionales como, por ejemplo silano (véase, por ejemplo, el documento US 4.540.724), aceites de secado (documento US 4.268.425) o "Komplexbildner" (documento WO 95/03903). Los sistemas aglutinantes se ofrecen preferiblemente como sistemas de dos componentes, en donde la disolución de la resina fenólica representa un componente y el poliisocianato, también en disolución, si es apropiado, es el otro componente. Ambos componentes se combinan y posteriormente se mezclan con arena o un agregado similar para producir el compuesto de moldeado. El compuesto de moldeado contiene una cantidad aglutinante efectiva de hasta 15% en peso del sistema aglutinante con respecto al peso del agregado. También es posible mezclar posteriormente los componentes con cantidades de arena o agregados y luego unir estas dos mezclas. Los expertos en la técnica conocen los procesos para obtener una mezcla uniforme de componentes y agregados. Además, si es apropiado, la mezcla puede contener otros ingredientes convencionales como óxido de hierro, fibra de lino molido, xilema, brea y metal refractario (polvo).

Para fabricar piezas moldeadas de fundición a partir de arena, el agregado debería exhibir un tamaño de partícula lo suficientemente grande. De esta manera, la pieza fundida tiene suficiente porosidad y los gases fugitivos pueden escapar durante el proceso de fundición. En general, al menos 80% en peso y preferiblemente 90% en peso del agregado debería tener un tamaño de partícula promedio menor o igual a 290 µm. El tamaño de partícula promedio del agregado debería ser de entre 100 y 300 µm.

Para piezas fundidas de manera estándar, se prefiere usar arena como material agregado, en donde al menos 70% en peso, y preferiblemente más de 80% en peso de la arena es dióxido de silicio. Son igualmente adecuadas como materiales agregados arenas de circón, olivina, aluminosilicato y arenas de cromita.

El material agregado es el principal componente en las piezas fundidas. En las piezas fundidas a partir de arena para aplicaciones estándar, la proporción de aglutinante en general asciende hasta un 15% en peso y, a menudo, se encuentra entre 0,5% y 7% en peso con respecto al peso del agregado. Se prefiere especialmente una proporción de 0,6% a 5% en peso del aglutinante en comparación con el peso del agregado.

- 5 Si bien el agregado se agrega principalmente seco, puede tolerarse hasta un 0,1% en peso de humedad con respecto al peso del agregado. La pieza fundida se cura de forma tal que mantenga su forma exterior tras ser retirada del molde.

El sistema catalizador de curado según la presente invención es una mezcla de al menos dos aminas terciarias que tienen reactividad de curado y/o diferencia de olor.

Generalmente, la mezcla comprende de 10 a 90 partes en peso de cualquiera de las aminas presentes en la mezcla.

- 10 Las mezclas preferidas comprenden al menos una amina terciaria de curado rápido que tiene un bajo peso molecular y un bajo punto de ebullición con al menos una amina terciaria menos reactiva de mayor peso molecular y mayor punto de ebullición. Mediante el uso de tales mezclas, el curado del aglutinante de poliuretano es menos oloroso que cuando se aplica una amina de curado rápido solo, y más rápido y más completo que con el uso de una amina terciaria de alto punto de ebullición sola.

- 15 La mezcla es preferiblemente una mezcla de al menos una amina terciaria que tiene 3 a 5 átomos de carbono que contiene amina terciaria con al menos una amina terciaria que tiene 6 a 10 carbonos. Las aminas terciarias pueden sustituirse con grupos funcionales que no interfieren en la acción catalítica de las aminas terciarias, tales como grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos amino y alquil amino, grupos cetoxi, grupos tio, grupos sililo y similares.

- 20 Algunas mezclas preferidas para una eficiencia de curado mejorada en comparación con el rendimiento de la amina de mayor punto de ebullición en la mezcla catalítica para el curado en caja fría de poliuretano y para la mejora del olor en comparación con el olor transmitido por el componente de menor punto de ebullición si se usan solos son: DMEA-DMIPA, DMEA-DEMA. Preferiblemente, la mezcla contiene de 10 a 30 partes en peso de DMEA.

- 25 Inesperadamente, las mezclas de DMEA-DEMA y las mezclas de DMEA-TEA, cuya composición varía preferiblemente de 10 a 50 partes en peso de DMEA, muestran una sinergia en el curado; esta sinergia de curado se puede apreciar midiendo la cantidad global de mezcla de aminas necesaria para el 100% de curado de arena + aglutinante versus la cantidad teórica de mezcla que se espera al agregar los volúmenes optimizados para cada amina modulada por su relación de abundancia en la mezcla. Dicho comportamiento es particularmente ventajoso porque permite no solo una mejor e inmediata reducción de compuestos orgánicos volátiles (VOC) en comparación con otros sistemas de curado que no muestran tal sinergia, sino que también ofrece otras ventajas, como un curado más rápido que el obtenido con una amina terciaria de alto punto de ebullición y de alto peso molecular cuando se usa como catalizador de curado único, y menos caústico e impregnante de la ropa que lo obtenido con una amina terciaria de bajo punto de ebullición y de bajo peso molecular cuando se usa como catalizador de curado único.
- 30

Las mezclas de aminas terciarias se pueden llevar a cabo en un estado líquido o preferiblemente en un estado gaseoso y en cualquier concentración predeterminada deseada, solas o preferiblemente en combinación con un portador inerte.

- 35 El portador gaseoso inerte puede ser nitrógeno o aire, pero a veces se utiliza dióxido de carbono, menos costoso que el nitrógeno.

- No estaría fuera del alcance de la invención usar una mezcla que comprenda, además de la mezcla de aminas terciarias, hasta un 25%, y preferiblemente hasta un 10% en peso de al menos otra amina, primaria y/o secundaria. Pero la concentración de impurezas de aminas primarias y secundarias en la mezcla de aminas se mantiene más preferiblemente al 0,5% en peso o menos.
- 40

La mezcla de aminas terciarias también puede contener pequeñas cantidades de agua: la concentración de agua en la mezcla se mantiene preferiblemente por debajo del 0.2% en peso.

- 45 En una implementación preferida, por tanto, se agrega silano con la fórmula general  $-(R^1-O)_3-Si-R-$  al compuesto de moldeado antes de que comience el curado. Aquí,  $R^1$  es un radical hidrocarburo, preferiblemente un radical alquilo con 1-6 átomos de carbono, y R es un radical alquilo, un radical alquilo sustituido con alcoxi o un radical amina sustituido con alquilamina con grupos alquilo que tienen 1-6 átomos de carbono. La adición de 0,1% a 2% en peso con respecto al peso del sistema aglutinante y catalizadores reduce la sensibilidad a la humedad del sistema. Ejemplos de silanos que pueden obtenerse comercialmente son Dow Corning Z6040 y Union Carbide A-187 ([gamma]-glicidoxipropiltrimetoxisilano), Union Carbide A-1100 ([gamma]-aminopropiltriethoxisilano), Union Carbide A-1120 (N-[beta]-(aminoetil)-[gamma]-aminopropiltrimetoxisilano) y Union Carbide A1160 (ureidosilano).
- 50

Si corresponde, pueden utilizarse otros aditivos, incluidos agentes humectantes y aditivos ampliadores de la mezcla de arena (aditivos English Benchlife), tales como los descritos en el documento US 4.683.252 o US 4.540.724. Además, pueden utilizarse agentes de liberación del molde como ácidos grasos, alcoholes grasos y sus derivados pero, por lo general, no son necesarios.

- 55 La presente invención también se refiere a un proceso para fundir un metal, el cual comprende:

- a) preparar una forma para fundición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
- b) verter dicho metal mientras se encuentra en estado líquido en dicha forma redonda;
- c) permitir que dicho metal se enfríe y solidifique; y
- d) luego separar el artículo moldeado.

5 La invención se ilustrará ahora adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

#### EJEMPLOS

En primer lugar se llevó a cabo un ensayo para la medición de la cantidad optimizada, es decir, la cantidad mínima, de amina de una sola amina terciaria (DMEA, DEMA o DMIPA) o una mezcla de aminas terciarias (DMEA-DEMA, DMEA-TEA) para el curado total con el objetivo de mostrar la diferencia de la reactividad.

10 Las resinas utilizadas para este ensayo son resinas comerciales de Ashland-Avébène (Usine du Goulet - 20, rue Croix du Vallot, 27600 St Pierre-la-Garenne, Francia) comercializadas con la marca Avecure<sup>®</sup>; estas resinas están compuestas de una resina formo-fenólica y una resina de isocianato de acuerdo con la presente descripción.

15 Como ilustración de la diferencia catalítica entre las aminas terciarias en el curado de poliuretano para cada resina, el curado total de un cilindro de 1,870-1,880 kg (300 mm de longitud x 70 mm de diámetro) de arena LA32 + aglutinante requiere aproximadamente 0,2-0,4 mL de DMEA, mientras que requiere hasta casi 1 mL de DEMA y puede requerir aproximadamente 1,5 mL para TEA. Para las mezclas de DMEA-DEMA o DMEA-TEA se obtuvieron los siguientes resultados:

#### EJEMPLO 1: Mezclas de DMEA/DEMA

20 Se coloca una cantidad fija de una mezcla de arena + resinas con una cantidad predeterminada de resinas por unidad de masa de arena (normalmente entre 0,5 y 2% en peso de cada resina en función de la cantidad de arena mezclada) en un molde largo de forma cilíndrica, se vierte la amina en forma líquida delante del cilindro con arena-resinas en un tubo con forma de U y se hace pasar una corriente calentada de gas portador (normalmente nitrógeno) a una velocidad fija y predeterminada a través del tubo en U cargado con amina. La corriente de gas portador lleva la amina volatilizada al cilindro relleno con arena + aglutinante durante un tiempo fijo. Los núcleos de ensayo se prepararon de la siguiente manera:

25 En un mezclador de laboratorio se agregan 0,8 partes en peso de la disolución de resina fenólica y 0,8 partes en peso de la disolución de poliisocianato a 100 partes en peso de arena LA32 (Silfraco), en el orden proporcionado, y se mezclan intensamente durante 3 minutos. Se utilizan 6 kg de arena nueva para cada resina que ha de curarse. Esta cantidad produce 3 gaseados de 1.870-1.880 kg de arena + aglutinante a los efectos de repetibilidad. Los 3 gaseados se realizan a 5,5 bar (estática) equivalente a 4,8 bar (dinámica). Se aplican 2 purgas de 10 segundos cada una entre cada operación de gaseado. El gaseado dura 10 segundos a 1,5 bar (dinámica). El calentador del gas portador se ajusta a 75°C ± 3°C, excepto para la TEA, para la cual se cambió a 95°C. El volumen óptimo (más bajo) para un curado del 100% para cada amina o mezcla de aminas se obtiene aumentando el volumen de amina(s) inyectada(s) en etapas de 0,05 mL de 0 hasta llegar al volumen catalítico para el cual no queda más arena libre (curado del 100%, núcleo de arena + aglutinante de ensayo está totalmente solidificado).

30 Los volúmenes de amina(s) optimizados se han convertido en pesos requeridos para el curado total a través del uso de sus densidades correspondientes. La densidad de las aminas se midió o verificó en la bibliografía en un densímetro Mettler Toledo DA-100M. La densidad de la DMEA es de 0,678, la de DEMA es de 0,706 y la de TEA es de 0,728. La verificación del valor de la densidad de las mezclas en comparación con la prevista basada en la combinación lineal de la densidad individual de cada amina de la composición demostró que no interviene ninguna contracción del volumen que pudiera haber redundado en volúmenes más bajos de los esperados en la aplicación.

35 La Tabla 1 indica la cantidad de amina terciaria sola (DMEA o DEMA) y la cantidad de distintas mezclas de DMEA/DEMA necesarias para un curado del núcleo de ensayo total como se describió anteriormente. Las masas teóricas (Masa teo.) de las mezclas necesarias para un curado del 100% del núcleo de ensayo de la Tabla 1 se calculan de acuerdo con la siguiente ecuación:  
 Masa teo. = (relación de DMEA x masa de DMEA sola necesaria para el curado total + relación de DEMA x masa de DEMA sola necesaria para el curado total).

50

Tabla 1

Masa (g)\Tipo de resina	Avecure® 333/633	Avecure® 331/631	Avecure® 363/663
Masa de DMEA necesaria para un curado del 100%	0,3051	0,339	0,2034
Masa de DEMA necesaria para un curado del 100%	0,5656	0,777	0,31815
Masa experimental de mezcla de DMEA/DEMA 50/50	0,38115	0,4158	0,2079
Masa teórica de mezcla de DMEA/DEMA 50/50	0,43535	0,55835	0,260775
Masa experimental de mezcla de DMEA/DEMA 20/80	0,3861	0,5967	0,2808
Masa teórica de mezcla de DMEA/DEMA 20/80	0,5135	0,68996	0,2952
Masa experimental de mezcla de DMEA/DEMA 10/90	0,45825	0,6345	0,282
Masa teórica de mezcla de DMEA/DEMA 10/90	0,53955	0,73383	0,306675

5 A partir de los resultados de la Tabla 1 puede verse fácilmente que una mezcla de DMEA-DEMA que contiene 10, 20 ó 50% de DMEA es más reactiva que la DEMA sola, como queda demostrado por las cantidades más bajas necesarias para un curado total en el caso de las mezclas.

Los resultados proporcionados en la Tabla 1 también indican que, para las mezclas de 10/90, 20/80 y 50/50 de DMEA/DEMA, la cantidad global de aminas necesaria para curar totalmente el núcleo de ensayo es menor que la prevista basada en aminas solas, es decir, (relación de DMEA x masa (g) de DMEA sola para el curado total + relación de DEMA x masa (g) de DEMA sola necesaria para el curado total).

10 **EJEMPLO 2: Mezclas de DMEA/TEA**

Las masas teóricas (Masa teo.) de las mezclas necesarias para un curado del 100% del núcleo de ensayo se calculan de acuerdo con la siguiente ecuación:

Masa teo. = (relación de DMEA x masa de DMEA sola necesaria para el curado total + relación de TEA x masa de TEA sola necesaria para el curado total).

15 La Tabla 2 indica la cantidad de amina terciaria sola (DMEA o TEA) y la cantidad de distintas mezclas de DMEA/TEA necesaria para un curado total del núcleo de ensayo como se describió anteriormente.

Tabla 2

Resina/Masa (g)	Masa de DMEA necesaria para un curado del 100%	Masa de TEA necesaria para un curado del 100%	Masa experimental de mezcla DMEA/TEA 20/80	Masa teórica de mezcla DMEA/TEA 20/80
Avecure® 373/673	0,3729	0,9464	0,612	0,8317
Avecure® 353/653	0,3051	1,456	0,936	1,22582
Avecure® 333/633	0,3051	1,456	0,792	1,22582
Avecure® 331/631	0,339	1,456	0,936	1,2326
Avecure® 363/663	0,2034	0,9464	0,36	0,7978

Los resultados de la Tabla 2 muestran que las cantidades de mezcla de DMEA/TEA 20/80 necesarias para un curado total del núcleo de ensayo son menores que la cantidad de TEA sola necesaria para un curado del 100%.

5 Los resultados de la Tabla 2 también muestran que las cantidades de la mezcla de DMEA/TEA 20/80 necesarias para un curado total del núcleo de ensayo son menores que las cantidades teóricas de la mezcla DMEA/TEA 20/80 según se calculó mediante la adición proporcional de cantidades optimizadas de las aminas individuales cuando se usan solas.

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso para preparar una forma para fundición mediante el proceso de caja fría, que comprende las siguientes etapas:
  - a) formar una mezcla para fundición con un aglutinante y un agregado, preferiblemente arena,
- 5 b) formar una forma para fundición mediante la introducción de la mezcla para fundición obtenida en la etapa (a) en un patrón,
  - c) poner en contacto la mezcla para fundición conformada con un sistema catalizador de curado que consiste esencialmente en una mezcla de al menos dos aminas terciarias que tienen reactividad al curado y/o diferencia de olor, en forma líquida o, preferiblemente, gaseosa, llevado a cabo opcionalmente con un portador inerte,
- 10 d) endurecer la mezcla de agregado-resinas para dar una forma dura, sólida, curada,
  - e) retirar la forma para fundición endurecida de la etapa (d) del patrón.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el portador gaseoso inerte puede ser nitrógeno, aire y/o dióxido de carbono.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el sistema catalizador de curado es una mezcla que comprende, además de la mezcla de al menos dos aminas terciarias, hasta 25%, preferiblemente hasta 10% y de manera ventajosa hasta 0,5% en peso de al menos otra amina, primaria y/o secundaria.
- 15 4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el sistema catalizador de curado contiene 0,2% en peso de agua.
5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la razón de cada amina terciaria presente en la mezcla está en el intervalo 10-90 partes en peso.
- 20 6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la mezcla es una mezcla de al menos una amina terciaria que tiene 3 a 5 átomos de carbono, que contiene amina terciaria con al menos una amina terciaria teniendo 6 a 10 carbonos.
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la mezcla es DMEA-DMIPA o DMEA-DMPA, y preferiblemente DMEA-DEMA o DMEA-TEA.
- 25 8. El proceso para obtener un núcleo o un molde que comprende, además del proceso definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, una etapa adicional para endurecer la forma para fundición endurecida obtenida en la etapa (e).
9. Proceso para colar un metal, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
  - a) preparar una forma para fundición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,
  - b) verter dicho metal mientras se encuentra en estado líquido en dicha forma redonda;
  - c) permitir que dicho metal se enfríe y solidifique; y
  - d) separar después el artículo moldeado.
- 30