

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 545**

51 Int. Cl.:

B22C 1/10 (2006.01)
B22C 1/20 (2006.01)
B22C 9/12 (2006.01)
B22D 15/00 (2006.01)
B22D 29/00 (2006.01)
B22C 1/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2008 PCT/EP2008/050722**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2008 WO08090161**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2008 E 08708087 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2106310**

54 Título: **Uso de combinaciones de amina para núcleos conformados de fundición y metales de fundición**

30 Prioridad:

22.01.2007 EP 07100920

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:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 739 545 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

Uso de combinaciones de amina para núcleos conformados de fundición y metales de fundición

Esta invención se refiere al uso de combinaciones de aminas como agentes de curado para composiciones de aglutinantes útiles en la técnica de la fundición para elaborar núcleos que se endurecen a temperatura ambiente.

5 También se refiere a combinaciones de agregados de fundición, tales como arena y aglutinante, generalmente basados en resinas fenólicas (fenol-aldehído) y poliisocianatos, que, al conformarse en una masa consistente con el agregado en un molde, generalmente un molde de acero, es capaz de curarse a temperatura ambiente mediante una combinación de aminas utilizada como agente de curado. Los núcleos autosoportados tal como se obtienen pueden usarse en la fabricación de piezas de fundición metálicas.

10 Cuando las resinas curadas se basan en tanto resinas fenólicas como poliisocianatos, el proceso anterior utilizado en las fundiciones se denomina proceso de caja fría de poliuretano (PUCB, por sus siglas en inglés).

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

15 El uso de aminas terciarias como agentes de curado se conoce desde hace tiempo en el PUCB: véanse por ejemplo los documentos US 3.429.848; US 3.485.797; US 3.676.392; y US 3.432.457. Tales aminas terciarias se utilizan a veces con sales metálicas y proporcionan un curado rápido de resinas de fenol-formaldehído y poliisocianato a temperatura ambiente. Se pueden añadir al sistema de aglomerante antes de la etapa de moldeo, con el fin de provocar que los dos componentes reaccionen (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).

20 Generalmente, las resinas fenólicas se utilizan como polioles, que se preparan a través de la condensación de fenol con aldehídos, preferiblemente formaldehído, en fase líquida, a temperaturas de hasta alrededor de 130°C, en presencia de catalizadores metálicos divalentes. La fabricación de tales resinas fenólicas se describe en detalle en el documento US 3.485.797. Además del fenol no sustituido, pueden usarse fenoles sustituidos, especialmente o-cresol y p-nonilfenol (véase por ejemplo el documento EP-A-0 183 782).

25 Como componentes de reacción adicionales, según el documento EP-B-0 177 871, pueden usarse monoalcoholes alifáticos con de uno a ocho átomos de carbono para preparar resinas fenólicas alcoxiladas. Según esta patente, el uso de resinas fenólicas alcoxiladas en el aglutinante da como resultado aglutinantes que tienen una mayor estabilidad térmica.

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

35 Las aminas terciarias preferidas (catalizador) utilizadas en el curado de procesos de caja fría de poliuretano (PUCB) son trimetilamina (TMA), dimetiletilamina (DMEA), dimetil-iso-propilamina (DMIPA), dimetil-n-propilamina (DMPA) y trietilamina (TEA). Todas estas aminas terciarias se enseñan en la técnica para utilizarse individualmente.

40 El catalizador a menudo se introduce como una combinación de un gas inerte y una amina, en estado líquido o gaseoso. El punto de ebullición de la amina está preferiblemente por debajo de 100°C para permitir la evaporación y para lograr una concentración satisfactoria de amina en la mezcla de gas inerte de amina inyectada en el molde de acero. Un punto de ebullición por debajo de 100°C también ayuda a evitar la condensación de la amina cuando entra en contacto con los moldes de acero.

45 Sin embargo, el punto de ebullición de la amina debe ser preferiblemente lo suficientemente alto como para facilitar la manipulación de la amina. La trimetilamina (TMA) es un gas a temperatura ambiental normal (punto de ebullición (Bp) 2,87°C), lo que dificulta su manipulación. Pueden encontrarse otros inconvenientes con las aminas terciarias de bajo punto de ebullición: la bien conocida amina terciaria de bajo punto de ebullición DMEA (Bp 37°C) tiene características organolépticas indeseables. En particular, tiene un fuerte olor a amoníaco. Además, esta amina se impregna muy fácilmente en la piel y la ropa, creando un entorno de trabajo muy desagradable cuando se usa.

50 Por otro lado, el punto de ebullición de 89°C de la trietilamina (TEA) es probablemente el punto de ebullición más alto en la práctica debido a que la TEA tiende a condensar fuera de la mezcla de gas en la tubería que porta la mezcla de gas inerte de amina al molde de acero en invierno y, además, se encuentran puntos mal curados en los núcleos de arena producidos en el molde de acero.

55 El peso molecular de la amina debe ser lo suficientemente bajo para permitir la fácil difusión de la amina a través de la arena en el molde de acero, especialmente en las esquinas y bordes del molde. La TEA, con un peso molecular de 101, es probablemente la amina de mayor peso molecular permisible para el denominado proceso en frío; tiene una intensidad de olor muy baja y muy poco olor a amina, pero muestra una menor capacidad de curado que las aminas terciarias con pesos moleculares (Mw) y puntos de ebullición más bajos.

- Desde un punto de vista industrial, las aminas terciarias que contienen 5 átomos de carbono, tales como DMIPA (Mw 87, Bp 67°C) o DMPA (Mw 87, Bp 65-68°C) o DEMA (Mw 87, Bp 65°C), constituyen buenas aminas terciarias de compromiso en el campo de los agentes de gasificación catalítica para curar resinas en procesos de caja fría. Las aminas terciarias que contienen 5 átomos de carbono requieren menos aporte de energía y menores temperaturas de gasificación en equipos de PUCB que la TEA.
- La DMIPA tiene mejor reactividad que la TEA: 1 kg de DMIPA puede curar aproximadamente 1200 kg de mezcla de arena/resina, mientras que 1 kg de TEA puede curar solo 900 kg de la misma mezcla de arena/resina. La DMIPA es menos olorosa que la amina terciaria más ligera DMEA.
- A pesar de todos estos catalizadores de amina de curado conocidos, todavía existe la necesidad de proporcionar una catálisis mejorada para el proceso de caja fría, es decir, un catalizador que endurezca las resinas de unión más rápidamente que aminas terciarias que contienen 5 o más carbonos, y que no posee el olor a amoníaco fuerte, irritante y con picor asociado con aminas terciarias que contienen 4 o 3 carbonos tales como dimetiletilamina (DMEA) o trimetilamina (TMA).
- Por lo tanto, la presente invención se refiere a un nuevo tipo de catalizador de amina para procesos de caja fría, permitiendo dicho catalizador una modulación de la reactividad y una manipulación más segura y fácil durante su uso.
- De manera más precisa, la presente invención se refiere en primer lugar al uso de una combinación de al menos dos aminas terciarias como catalizador para curar una composición de resina compuesta, especialmente para preparar una forma de fundición mediante dicho proceso de caja fría.
- El uso de la presente invención tiene muchas ventajas, entre otras, una menor cantidad de la combinación de aminas de curado usada en comparación con la cantidad teóricamente esperada, y permite una modulación de ambas propiedades de cinética de curado y una manipulación y almacenamiento más seguros (catalizador menos oloroso y menos inflamable), en comparación con los catalizadores conocidos utilizados en la técnica, que solo consisten en una única amina.
- Más particularmente, el sistema de catalizador de curado usado en la presente invención es una combinación de al menos dos aminas terciarias, cada una mostrando reactividad de curado y/o diferencia de olor entre sí. Las combinaciones de aminas usadas en la invención permiten una modulación de la reactividad.
- Preferiblemente la combinación no contiene dos aminas terciarias C₅. Sin embargo, dos aminas terciarias C₅ mezcladas con una o más aminas C₃, C₄ y/o C₆-C₁₀ están abarcadas en la presente invención.
- En general, la combinación comprende de 10 a 90 partes en peso de cualquiera de las aminas presentes en la mezcla catalítica. Ventajosamente, cada amina está presente en la combinación en una cantidad de no menos del 10% en peso, y no más del 90% en peso.
- A menos que se especifique de otro modo, se entiende que todos los valores de porcentajes en la presente descripción y las reivindicaciones son en % en peso.
- La combinación según el uso de la presente invención es preferiblemente una mezcla de al menos una amina terciaria que tiene de 3 a 5 átomos de carbono con al menos una amina terciaria que tiene de 6 a 10 carbonos. Cada amina terciaria generalmente es una trialkilamina, siendo cada grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, y dos grupos alquilo formando posiblemente, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un grupo cíclico que contiene de 2 a 9 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. La invención no excluye aminas terciarias que contienen un segundo, tercer o incluso cuarto átomo de nitrógeno terciario.
- Las aminas terciarias utilizadas en la invención pueden estar sustituidas con grupos funcionales, que no interfieren en la acción catalítica de las aminas terciarias. Como grupos funcionales de sustitución de las aminas terciarias, puede hacerse mención, por ejemplo, de grupos hidroxilo, grupos alcoxilo, grupos amino y alquilamino, grupos cetoxilo, grupos tio, grupos sililo y similares.
- Todas las aminas terciarias utilizadas en la presente invención son compuestos conocidos, disponibles comercialmente, o pueden prepararse fácilmente según procesos conocidos, o directa o indirectamente a partir de procesos descritos en la bibliografía científica, patentes, en los Chemical Abstracts o en internet.
- Según una realización preferida, las combinaciones comprenden al menos una amina que tiene un bajo peso molecular con al menos una amina de mayor peso molecular.
- Según otra realización, las combinaciones preferidas comprenden al menos una amina que tiene un bajo punto de ebullición con al menos una amina de mayor punto de ebullición.
- Según todavía otra realización, las combinaciones preferidas comprenden al menos una amina terciaria de curado rápido con al menos una amina terciaria menos reactiva.

En otra realización, las combinaciones 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.

5 Mediante el uso de tales combinaciones, el curado del aglutinante de poliuretano es menos oloroso y más seguro de manipular y almacenar, que cuando se aplica una amina de curado rápido sola, y más rápido y más completo que con el uso de una amina terciaria de alto punto de ebullición sola.

Ejemplos de aminas C₃-C₆ que pueden usarse en la presente invención comprenden:

- aminas C₃: trimetilamina, N-metilaziridina;
- aminas C₄: dimetiletilamina (DMEA), N-metilazetidina, N-etilaziridina,
- 10 • aminas C₅: dietilmetilamina (DEMA), dimetilisopropilamina (DMIPA), dimetil-n-propilamina (DMPA), N-n-propilaziridina, N-iso-propilaziridina, N-etilazetidina, N-metilpirrolidina, N,N,N',N'-tetrametildiaminometano,
- aminas C₆: trietilamina (TEA), metiletil-n-propilamina, metiletil-iso-propilamina, dimetil-n-butilamina, dimetil-sec-butilamina, dimetil-iso-butilamina, dimetil-terc-butilamina, N-etilpirrolidina, N-metilpiperidina, hexametilentetramina, dimetilpiperazina, N,N,N',N'-tetrametildiaminoetano,
- 15 • aminas C₇: dimetilpentilaminas, metiletilbutilaminas, dietilpropilaminas, dipropilmetilaminas, N-propilpirrolidinas, N-etilpiperidina,
- aminas C₈: dimetilhexilaminas, metiletilpentilaminas, dietilbutilaminas, dipropilmetilaminas, N-butilpirrolidinas, N-propilpiperidinas, dietilpiperazina,
- aminas C₉: dimetilheptilaminas, metiletilhexilaminas, dietilpentilaminas, tripropilaminas, N-pentilpirrolidinas, N-butilpiperidinas,
- 20 • aminas C₁₀: dimetiloctilaminas, metiletilheptilaminas, dietilhexilaminas, etilpropilpentilaminas, dipropilbutilaminas, N-pentilpiperidinas.

Las aminas preferidas para su uso en las combinaciones según la presente invención son DMEA, DMIPA, DEMA, DMPA y TEA.

25 Ejemplos de combinaciones preferidas de aminas terciarias para su uso en la presente invención son: DMEA-DMIPA, DMEA-DEMA, DMEA/DMPA y DMEA-TEA. Las combinaciones preferidas son (razones en peso): 50/50 de DMEA/DMIPA, 20/80 de DMEA/DMIPA, 10/90 de DMEA/DMIPA, 50/50 de DMEA/DMPA, 20/80 de DMEA/DMPA, 10/90 de DMEA/DMPA, 50/50 de DMEA/DEMA, 20/80 de DMEA/DEMA, 10/90 de DMEA/DEMA, 50/50 de DMEA/TEA, 20/80 de DMEA/TEA, 10/90 de DMEA/TEA, 80/20 de DMEA/TEA y 90/10 de DMEA/TEA, preferiblemente 20/80 de DMEA/DMIPA, 20/80 de DMEA/TEA y 80/20 de DMEA/TEA. Preferiblemente, la mezcla contiene desde 10 hasta 30 partes en peso de DMEA.

Tales combinaciones conducen a una eficacia de curado mejorada en comparación con el rendimiento de la amina de mayor ebullición en la mezcla catalítica para curado en frío de poliuretano y para la mejora del olor en comparación con el olor que porta el componente de menor ebullición, si se usa solo.

35 Inesperadamente, las combinaciones de DMEA-DEMA y las combinaciones de DMEA-TEA, cuya composición varía preferiblemente entre el 10% y el 50% en peso de DMEA en relación con el total de la combinación de aminas, muestran una sinergia en el curado; esta sinergia de curado puede apreciarse midiendo la cantidad global de combinación de aminas necesaria para un 100% de curado de una mezcla de arena + aglutinante frente a la cantidad teórica de combinación que se espera añadiendo los volúmenes optimizados para cada amina modulada por su razón de abundancia en la combinación.

40 Un comportamiento de este tipo es particularmente ventajoso porque permite no solo una mejor e inmediata reducción de compuestos orgánicos volátiles (COV) en comparación con otros sistemas de curado que no muestran una sinergia de este tipo, sino que también presenta otras ventajas, tales como un curado más rápido que el obtenido con una amina terciaria de alta ebullición y de alto peso molecular cuando se usa como catalizador de curado único, y menos acre e impregnante de ropa que la obtenida con una amina terciaria de baja ebullición y de bajo peso molecular cuando se usa como catalizador de curado único.

45 Las combinaciones de aminas terciarias pueden usarse en estado líquido o preferiblemente en estado gaseoso y en cualquier concentración predeterminada deseada, solas o preferiblemente en combinación con un portador inerte.

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

- 5 No estaría fuera del alcance de la invención usar una mezcla que comprenda, además de la combinación de aminas terciarias, hasta el 25%, y preferiblemente hasta el 10% en peso (con respecto al peso total de todas las aminas presentes en la combinación) de al menos una amina primaria y/o secundaria distinta. Sin embargo, la cantidad de amina primaria y/o secundaria en la combinación de aminas se mantiene más preferiblemente al 0,5% en peso o menos.
- La combinación de aminas terciarias también puede comprender pequeñas cantidades de agua: la concentración de agua en la combinación se mantiene preferiblemente por debajo del 0,2% en peso.
- La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar una forma de fundición mediante el proceso de caja fría.
- 10 Esta invención del procedimiento tiene muchas ventajas, entre otras, una menor cantidad de la combinación de aminas de curado utilizada en comparación con la cantidad teóricamente esperada, y permite una modulación de ambas propiedades de cinética de curado y una manipulación y almacenamiento más seguros (catalizador menos oloroso y menos inflamable), en comparación con los catalizadores conocidos utilizados en la técnica, que solo consisten en una única amina.
- 15 La invención se refiere así a un procedimiento para preparar una forma de fundición mediante el proceso de caja fría, procedimiento que comprende las siguientes etapas:
- (a) formar una mezcla de fundición con el aglutinante y un agregado,
 - (b) formar una forma de fundición introduciendo la mezcla de fundición obtenida de la etapa (a) en un modelo,
 - (c) poner en contacto la mezcla de fundición conformada con un catalizador de curado que comprende una combinación de al menos dos aminas terciarias, en forma líquida o preferiblemente en forma gaseosa, opcionalmente con un portador inerte,
 - (d) endurecer la mezcla de resinas de agregado en una forma dura, sólida, curada, y
 - (e) retirar la forma de fundición endurecida de la etapa (d) del modelo.
- 20 El sistema de aglutinante comprende al menos un componente de resina fenólica y al menos un componente de isocianato.
- Las resinas fenólicas se fabrican de manera más general mediante condensación de fenoles y aldehídos (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. A19, páginas 371 y siguientes, 5ª edición, VCH Publishing House, Weinheim). También pueden usarse fenoles sustituidos y mezclas de los mismos. Todos los fenoles sustituidos usados de manera convencional son adecuados.
- 30 Los aglutinantes fenólicos preferiblemente están no sustituidos, o bien en ambas posiciones orto o bien en una posición orto y en la posición para, para permitir la polimerización. Los sitios de anillo restantes pueden estar sustituidos. No hay una limitación particular en la elección del sustituyente, siempre que el sustituyente no influya negativamente en la polimerización del fenol y el aldehído.
- 35 Ejemplos de fenoles sustituidos son fenoles sustituidos con alquilo, fenoles sustituidos con arilo, fenoles sustituidos con cicloalquilo, fenoles sustituidos con alquenoilo, fenoles sustituidos con alcoxilo, fenoles sustituidos con ariloxilo y fenoles sustituidos con halógeno.
- Los sustituyentes mencionados anteriormente tienen de 1 a 26, y preferiblemente de 1 a 12, átomos de carbono. 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. Especialmente preferido es el propio fenol.
- 40 Todos los aldehídos, que se usan tradicionalmente para la fabricación de resinas fenólicas, pueden usarse dentro del alcance de la invención. Ejemplos de estos son formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, furfuraldehído y benzaldehído.
- 45 Preferiblemente, los aldehídos usados comúnmente deben tener la fórmula general R'CHO, donde R 'es hidrógeno o un radical de hidrocarburo con 1-8 átomos de carbono. Particularmente preferido es el formaldehído, o bien en su forma acuosa diluida o bien como paraformaldehído.
- 50 Para preparar las resinas fenólicas, debe utilizarse una razón molar de aldehído con respecto a fenol de al menos 1,0. Se prefiere una razón molar de aldehído con respecto a fenol de al menos 1:1,0, siendo la más preferible al menos 1:0,58.

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

- 5 La fabricación de resinas fenólicas modificadas con alcoxilo se describe, por ejemplo, en el documento EP-B-0 177 871. Se pueden fabricar mediante un proceso de o bien una o bien dos etapas. Con 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 no modificada, que se trata posteriormente con alcohol.

- 10 La razón de alcohol con respecto a fenol influye en las propiedades de la resina, así como en la velocidad de la reacción. Preferiblemente, la razón molar de alcohol con respecto a fenol asciende a menos de 0,25. Una razón molar de desde 0,18-0,25 es la más preferida. Si la razón molar de alcohol con respecto a fenol asciende a más 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.

- 15 La alcoxilación conduce a resinas con baja viscosidad. Las resinas exhiben predominantemente puentes orto-orto benciléter y, además, en posición orto y para 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.

- 20 Pueden utilizarse todos los disolventes, que se utilizan convencionalmente en sistemas de aglutinante en el campo de la tecnología de fundición. Incluso es posible usar hidrocarburos aromáticos en grandes cantidades como elementos esenciales en la disolución, excepto que esos disolventes no se prefieran debido a consideraciones ambientales. Por esa razón, el uso de disolventes orgánicos, polares y ricos en oxígeno se prefieren como disolventes para los componentes de resina fenólica. Los más adecuados son éster de ácido dicarboxílico, éster de glicoléter, diéster de glicol, glicoldiéter, cetona cíclica, éster cíclico (lactona) o carbonato cíclico.

- 25 Se prefieren cetona cíclica y carbonato cíclico. El éster de ácido dicarboxílico exhibe la fórmula $R_1OOC-R_2-COOR_1$, donde los R_1 , independientemente entre sí, representan un grupo alquilo con 1-12, y preferiblemente 1-6 átomos de carbono, y R_2 es un grupo alquileo con 1-4 átomos de carbono. Ejemplos son éster dimetilico de ácidos carboxílicos con de 4 a 6 átomos de carbono, que pueden obtenerse, por ejemplo, con el nombre de "éster dibásico" de DuPont.

- 30 Los ésteres de glicoléter son aglutinantes con la fórmula $R_3-O-R_4-OOCR_5$, donde R_3 representa un grupo alquilo con 1-4 átomos de carbono, R_4 es un grupo alquileo con 2-4 átomos de carbono, y R_5 es un grupo alquilo con 1-3 átomos de carbono (por ejemplo, glicolacetato de butilo), siendo preferido el eteracetato de glicol. Los diésteres de glicol presentan la fórmula general $R_5COO-R_4-OOCR_5$ donde R_4 y R_5 son como tal se definió anteriormente y los R_5 restantes se seleccionan, independientemente entre sí (por ejemplo, diacetato de propilenglicol), prefiriéndose el diacetato de glicol.

- 35 El glicodiéter se caracteriza mediante la fórmula $R_3-O-R_4-O-R_3$, donde R_3 y R_4 son tal se definió anteriormente y los R_3 restantes se seleccionan de forma independiente entre sí (por ejemplo, dipropilenglicoldimetiléter). La cetona cíclica, el éster cíclico y el carbonato cíclico con 4-5 átomos de carbono también son adecuados (por ejemplo, carbonato de propileno). Los grupos alquilo y alquileo pueden ser ramificados o no ramificados.

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

- 45 La reducción del contenido de disolventes en sistemas de aglutinante puede tener un efecto positivo en el desarrollo de humo. Mientras que las resinas fenólicas convencionales generalmente contienen alrededor del 45% en peso y, a veces, hasta el 55% en peso de disolventes, para lograr una viscosidad de proceso aceptable (de hasta 400 mPa.s), la cantidad de disolvente en el componente fenólico puede restringirse hasta un máximo del 40% en peso, y preferiblemente incluso del 35% en peso, mediante el uso de resinas fenólicas de baja viscosidad descritas en el presente documento, donde la viscosidad dinámica se determina mediante el método de cabezal de husillo de Brookfield.

- 50 Si se usan resinas fenólicas no modificadas con alcoxilo convencionales, la viscosidad con cantidades reducidas de disolvente se encuentra fuera del intervalo, lo que es favorable para aplicaciones técnicas de hasta alrededor de 400 mPa.s. En algunas partes, la solubilidad también es tan mala que puede observarse una separación de fases a temperatura ambiente. Al mismo tiempo, la resistencia inmediata de los núcleos fabricados con este sistema de aglutinante es muy baja.

Los sistemas de aglutinante adecuados muestran una resistencia inmediata de al menos 150 N/cm² cuando se utilizan 0,8 partes en peso de cada uno de los componentes de resina fenólica e isocianato para 100 partes en peso de un agregado, como, por ejemplo, Quarzsand H32 (véase, por ejemplo, los documentos EP 771 599 o DE 43 27 292).

5 La adición de éster de ácido graso al disolvente del componente fenólico conduce a propiedades de liberación especialmente buenas. Los ácidos grasos son adecuados, tales como, por ejemplo, aquellos con de 8 a 22 carbonos, que se esterifican con un alcohol alifático. Habitualmente, se utilizan ácidos grasos de origen natural, como, por ejemplo, los de talloil, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de germen y aceite de coco. Por supuesto, en lugar de los aceites naturales, que se encuentran en la mayoría de las mezclas de diversos ácidos grasos, pueden usarse ácidos grasos simples, como el ácido graso palmítico o el ácido graso mirístico.

10 Los monoalcoholes alifáticos con de 1 a 12 carbonos son particularmente adecuados para la esterificación de ácidos grasos. Se prefieren los alcoholes con de 1 a 10 átomos de carbono, siendo especialmente preferidos los alcoholes con de 4 a 10 átomos de carbono. Basándose en la baja polaridad de los ésteres de ácidos grasos, cuyos componentes alcohólicos exhiben de 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.

15 Los ésteres de ácidos grasos, cuyos componentes alcohólicos contienen desde 4 hasta 10 átomos de carbono, son especialmente ventajosos, ya que también proporcionan excelentes propiedades de liberación a los sistemas de aglutinante, cuando su contenido en el componente de disolvente del componente fenólico asciende a menos del 50% en peso basado en la cantidad total de disolventes en el componente de resina fenólica. Como ejemplos de ésteres de ácidos grasos con componentes alcohólicos más largos, se encuentran los ésteres butílicos de ácidos oleicos y ácido grasos de talloil, así como los ésteres mixtos de octilo-decilo de ácidos grasos de talloil.

20 Usando las resinas fenólicas modificadas con alcoxilo descritas en el presente documento, pueden evitarse hidrocarburos aromáticos como disolventes para el componente fenólico. Esto se debe a la excelente polaridad de los aglutinantes. Los disolventes orgánicos polares ricos en oxígeno ahora pueden utilizarse como disolventes independientes. Mediante el uso de las resinas fenólicas modificadas con alcoxilo, la cantidad de disolventes requeridos puede restringirse a menos del 35% en peso del componente fenólico. Esto es posible gracias a la baja viscosidad de las resinas. Además, puede evitarse el uso de hidrocarburos aromáticos.

25 El uso de los sistemas de aglutinante con al menos el 50% en peso de los disolventes orgánicos, polares y ricos en oxígeno mencionados anteriormente como componentes en los disolventes de los componentes fenólicos conduce, además, a un desarrollo de humo indudablemente menor, en comparación con los sistemas convencionales con una alta proporción de ésteres de ácidos grasos en el disolvente.

30 Los dos componentes del sistema de aglutinante incluyen un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático, preferiblemente con de 2 a 5 grupos isocianato. Basándose en las propiedades deseadas, cada uno también puede incluir mezclas de isocianatos orgánicos. Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos alifáticos, como, por ejemplo, hexametildiisocianato, poliisocianatos alicíclicos como, por ejemplo, 4,4'-dicrolohexilmetanodiisocianato, y derivados de dimetilo de los mismos.

35 Ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados son 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, 1,5-naftalendiisocianato, triisocianato de trifenilmetano, xililendiisocianato y sus derivados metílicos, isocianato de polimetileno-polifenilo y 2,4-diisocianato de clorofenileno. Los poliisocianatos preferidos son poliisocianatos aromáticos, en particular, poliisocianatos de polimetileno-polifenilo tales como diisocianato de difenilmetano.

40 En general, se utilizan el 10-500% en peso de los poliisocianatos en comparación con el peso de las resinas fenólicas. Se prefiere el 20-300% en peso de los poliisocianatos. Los poliisocianatos líquidos pueden usarse en forma no diluida, mientras que los poliisocianatos sólidos o viscosos pueden disolverse en disolventes orgánicos. El disolvente puede consistir en hasta el 80% en peso de los componentes de isocianato.

45 Como disolventes para el poliisocianato, pueden usarse los ésteres de ácidos grasos mencionados anteriormente o una mezcla de ésteres de ácidos grasos y hasta el 50% en peso de disolventes aromáticos. Los disolventes aromáticos adecuados son naftaleno, naftalenos sustituidos con alquilo, bencenos sustituidos con alquilo y mezclas de los mismos.

50 Son especialmente preferidos los disolventes aromáticos, que consisten en mezclas de los disolventes aromáticos mencionados anteriormente y que tienen un intervalo de punto de ebullición de entre 140 y 230°C. Sin embargo, preferiblemente no se utilizan disolventes aromáticos.

Preferiblemente, la cantidad de poliisocianato usada da como resultado que el número del grupo isocianato sea del 80 al 120% con respecto al número del grupo hidroxilo libre de la resina.

55 Además de los componentes ya mencionados, los sistemas de aglutinante pueden incluir uno o más aditivos convencionales, como, por ejemplo, los elegidos de entre silanos (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 de aglutinante se ofrecen, preferiblemente, como sistemas de dos componentes, por lo que 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 moldeo. El compuesto de moldeo contiene una cantidad de unión eficaz de hasta el 15% en peso del sistema de aglutinante con respecto al peso del agregado.

5 También es posible mezclar posteriormente los componentes con cantidades de arena o agregados y luego unir estas dos mezclas. El experto conoce 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 molida, xilema, brea y harina refractaria (polvo).

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

15 Para las piezas moldeadas por fundición estándar, se prefiere la arena como material agregado que va a usarse, donde al menos el 70% en peso, y preferiblemente más del 80% en peso de la arena es dióxido de silicio. El zirconio, el olivino, las arenas de aluminosilicato y las arenas de cromita también son adecuados como materiales de agregados.

20 El material de agregado es el componente principal en piezas moldeadas por fundición. En piezas moldeadas por fundición de arena para aplicaciones estándar, la proporción de aglutinante en general asciende hasta el 15% en peso y, a menudo, entre el 0,5% y el 7% en peso, con respecto al peso del agregado. Se prefiere especialmente del 0,6% al 5% en peso de aglutinante en comparación con el peso del agregado.

Aunque el agregado se añade principalmente en seco, se puede tolerar hasta el 0,1% en peso de humedad, con respecto al peso del agregado. La pieza moldeada por fundición se cura para que conserve su forma exterior después de retirarla del molde.

25 En una implementación preferida, se añade silano con la fórmula general por tanto $-(\text{R}'\text{-O})_3\text{-Si-R-}$ al compuesto de moldeo antes de que comience el curado. En este caso, R' es un radical hidrocarbonado, 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 de amina sustituido con alquilamina con grupos alquilo que tienen 1-6 átomos de carbono. La adición de desde el 0,1% hasta el 2% en peso con respecto al peso del sistema de aglutinante y los catalizadores, reduce la sensibilidad a la humedad del sistema.

30 Ejemplos de silanos que pueden obtenerse comercialmente son Dow Corning Z6040 y Union Carbide A-187 (γ -glicidoxipropil trietoxisilano), Union Carbide A-1100 (γ -aminopropil trietoxisilano), Union Carbide A-1120 (N- β -(aminoetil)- γ -amino)-propiltrimetoxisilano) y Union Carbide A1160 (ureidosisilano).

35 Si corresponde, pueden usarse otros aditivos, incluyendo agentes humectantes y aditivos que se extienden en la mezcla de arena (aditivos de Benchlife en inglés), como los que se describen en los documentos US 4.683.252 o US 4.540.724. Además, pueden usarse agentes de desmoldeo como ácidos grasos, alcoholes grasos y sus derivados, pero por regla general, no son necesarios.

40 El curado de la pieza moldeada por fundición (es decir, aglutinante + agregado) se lleva a cabo en condiciones bien conocidas en la técnica, utilizando, como sistema catalítico, una combinación de al menos dos aminas terciarias tal como se describió anteriormente en el presente documento.

La presente invención también se refiere a un procedimiento de fundición de un metal, dicho proceso que comprende:

- a) preparar una forma de fundición tal como se describió anteriormente en las etapas (a) a (e),
- b) verter dicho metal mientras está en estado líquido en una forma redonda de ese tipo;
- c) permitir que dicho metal se enfríe y solidifique; y
- 45 d) luego separar el artículo moldeado de la forma de fundición.

La invención se ilustra ahora adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no están destinados a aportar ninguna limitación a la presente invención.

Ejemplos

50 Primero se llevó a cabo una prueba para la medición de la cantidad optimizada, es decir, mínima, de cantidad de amina de una única amina terciaria (DMEA, DEMA o DMIPA) o una combinación de aminas terciarias (DMEA-DEMA, DMEA-TEA) para el curado completo con el fin de mostrar la diferencia de reactividad.

ES 2 739 545 T3

Las diversas resinas utilizadas para esta prueba son resinas comerciales de Ashland-Avébène (Usine du Goulet - 20, rue Croix du Vallot, 27600 St Pierre-la-Garenne, Francia) vendidas bajo el nombre comercial Avecure®; estas resinas están compuestas de una resina formofenólica y de una resina de isocianato, según la presente descripción.

- 5 El comportamiento catalítico de las aminas terciarias en el curado de poliuretano se evalúa para cada resina: el curado completo de un cilindro de 1,870-1,880 kg (longitud 300 mm x diámetro 70 mm) 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 hasta aproximadamente 1,5 ml de TEA. Cuando se usan combinaciones de DMEA-DEMA o DMEA-TEA, se obtienen los siguientes resultados:

Ejemplo 1: Combinaciones de DMEA/DEMA

- 10 Se coloca una cantidad fijada de mezcla de arena + resinas con una cantidad predeterminada de resinas por unidad de masa de arena (normalmente entre el 0,5 y el 2% en peso de cada resina en base a la cantidad de arena mezclada) se coloca en un molde largo de forma cilíndrica, la amina se vierte como líquido delante del cilindro de arena-resinas en un tubo en U y una corriente calentada de gas portador (normalmente nitrógeno) a una velocidad fija y predeterminada se pasa a través del tubo en U cargado de amina.

- 15 La corriente de gas portador lleva la amina volatilizada hasta el cilindro lleno con arena + aglutinante durante un tiempo fijado. Los núcleos de prueba se prepararon tal como sigue:

- 20 En una mezcladora de laboratorio, se añaden 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 intensivamente durante 3 minutos. Se utilizan 6 kg de arena fresca para cada resina que va a curarse. Esta cantidad permite 3 gaseados de 1,870-1,880 kg de arena + aglutinante por motivos de repetibilidad.

Los 3 gaseados se realizan a 5,5 bares (estático), equivalentes a 4,8 bares (dinámico). Se aplican 2 purgas de 10 segundos cada una entre cada operación de gaseado. El gaseado en sí mismo dura 10 segundos a 1,5 bares (dinámico). El calentador de gas portador se ajusta hasta 75°C ± 3°C, excepto para TEA para el cual se modificó hasta 95°C.

- 25 El volumen óptimo (el más bajo) para un curado del 100% para cada amina o combinación de aminas se obtiene aumentando el volumen de amina(s) inyectada(s) mediante etapas de 0,05 ml desde 0, hasta alcanzar el volumen catalítico para el cual ya no queda más arena libre. (100% de curado, el núcleo de prueba de arena + aglutinante está totalmente solidificado).

- 30 Los volúmenes optimizados de amina(s) se han convertido a los pesos requeridos para el curado completo mediante el uso de sus densidades correspondientes. La densidad de las aminas se midió o verificó a partir de la bibliografía en un densímetro Metler Toledo DA-100M. La densidad de DMEA es de 0,678, la de DEMA es de 0,706, la densidad de TEA es de 0,728.

- 35 La verificación del valor de densidad de las combinaciones frente al predicho basado en la combinación lineal de la densidad individual de cada amina de la composición ha mostrado que no interviene una contracción de volumen que podría haber tenido en cuenta los volúmenes más bajos de lo esperado en la aplicación.

La tabla 1 indica las cantidades (en gramos) de amina terciaria única (DMEA o DEMA) y la cantidad de diferentes combinaciones de DMEA/DEMA requeridas para una prueba de núcleo de curado completo tal como se describió anteriormente. Las masas teóricas (Masa Teor.) de las combinaciones necesarias para el 100% del curado del núcleo de prueba en la tabla 1 se calculan según la siguiente ecuación:

- 40 Masa Teor. = (razón de DMEA x masa de DMEA sola necesaria para curado completo + razón de DEMA x masa de DEMA sola necesaria para curado completo).

Tabla 1

Tipo de resina Amina	Avecure® 333/633	Avecure® 331/631	Avecure® 363/663
Masa de DMEA requerida para 100% de curado	0,3051	0,339	0,2034
Masa de DEMA requerida para 100% de curado	0,5656	0,777	0,31815
Masa experimental de combinación de 50/50 de DMEA/DEMA	0,38115	0,4158	0,2079
Masa teórica de combinación de 50/50 de DMEA/DEMA	0,43535	0,55835	0,260775

Masa experimental de combinación de 20/80 de DMEA/DEMA	0,3861	0,5967	0,2808
Masa teórica de combinación de 20/80 de DMEA/DEMA	0,5135	0,68996	0,2952
Masa experimental de combinación de 10/90 de DMEA/DEMA	0,45825	0,6345	0,282
Masa teórica de combinación de 10/90 de DMEA/DEMA	0,53955	0,73383	0,306675

A partir de los resultados de la tabla 1, puede verse fácilmente que una combinación de DMEA-DEMA que contiene el 10, 20 o 50% de DMEA es más reactiva que la DEMA sola, tal como se ve por las cantidades más bajas solicitadas para el curado completo en el caso de las combinaciones.

- 5 Los resultados dados en la tabla 1 también indican que para las combinaciones de 10/90, 20/80 y 50/50 de DMEA/DEMA, la cantidad global requerida de aminas para el curado completo del núcleo de prueba es menor que la programada en base a aminas individuales. es decir (razón de DMEA x masa (g) de DMEA sola necesaria para el curado completo + razón de DEMA x masa (g) de DEMA sola necesaria para el curado completo).

Ejemplo 2: Combinaciones de DMEA/TEA

- 10 Las masas teóricas (Masa Teor.) de las combinaciones necesarias para el 100% del curado del núcleo de prueba se calculan según la siguiente ecuación:

Masa Teor. = (razón de DMEA x masa de DMEA sola necesaria para el curado completo + razón de TEA x masa de TEA sola necesaria para el curado completo).

La tabla 2 indica la cantidad de amina terciaria única (DMEA o TEA) y la cantidad de diferentes combinaciones de DMEA/TEA requeridas para un curado completo del núcleo de prueba tal como se describió anteriormente.

- 15 Tabla 2

Resina \ Amina	Masa (g) de DMEA requerida para 100% de curado	Masa (g) de TEA requerida para 100% de curado	Masa experimental (g) de combinación de 20/80 de DMEA/TEA	Masa teórica (g) de combinación de 20/80 de DMEA/TEA
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 la combinación 20/80 de DMEA/TEA necesarias para un curado completo del núcleo de prueba son menores que la cantidad de TEA sola necesaria para un curado del 100%.

- 20 Los resultados de la tabla 2 también muestran que las cantidades de la combinación 20/80 de DMEA/TEA necesarias para un curado completo del núcleo de prueba son menores que las cantidades teóricas de la combinación 20/80 de DMEA/TEA calculadas añadiendo proporcionalmente las cantidades optimizadas de aminas individuales cuando se usan solas.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una combinación de al menos dos aminas terciarias como catalizador para curar una composición de resina compuesta.
2. Uso según la reivindicación 1, para curar una forma de fundición mediante el proceso de caja fría.
- 5 3. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde cada amina está presente en la combinación en una cantidad de no menos del 10% en peso, y no más del 90% en peso.
4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la combinación comprende al menos una amina terciaria que tiene de 3 a 5 átomos de carbono con al menos una amina terciaria que tiene de 6 a 10 carbonos.
- 10 5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde las aminas se eligen de trimetilamina, N-metilaziridina, dimetiletilamina (DMEA), N-metilazetidina, N-etilaziridina, dietilmetilamina (DEMA), dimetilisopropilamina (DMIPA), dimetil-n-propilamina (DMPA), N-n-propilaziridina, N-iso-propilaziridina, N-etilazetidina, N-metilpirrolidina, N,N,N',N'-tetrametildiaminometano, trietilamina (TEA), metiletil-n-propilamina, metiletil-iso-propilamina, dimetil-n-butilamina, dimetil-sec-butilamina, dimetil-iso-butilamina, dimetil-terc-butilamina, N-etilpirrolidina, N-metilpiperidina, hexametilentetramina, dimetilpiperazina, N,N,N',N'-tetrametildiaminoetano, dimetilpentilaminas, metiletilbutilaminas, dietilpropilaminas, dipropilmetilaminas, N-propilpirrolidinas, N-etilpiperidina, dimetilhexilaminas, metiletilpentilaminas, dietilbutilaminas, dipropilmetilaminas, N-butilpirrolidinas, N-propilpiperidinas, dietilpiperazina, dimetilheptilaminas, metiletilhexilaminas, dietilpentilaminas, tripropilaminas, N-pentilpirrolidinas, N-butilpiperidinas, dimetiloctilaminas, metiletilheptilaminas, dietilhexilaminas, etilpropilpentilaminas, dipropilbutilaminas y N-pentilpiperidinas.
- 15 6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde las aminas se eligen de DMEA, DMIPA, DEMA, DMPA y TEA.
7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la combinación de aminas se elige de DMEA-DMIPA, DMEA-DEMA, DMEA/DMPA y DMEA-TEA.
- 20 8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la combinación de aminas se elige de 50/50 de DMEA/DMIPA, 20/80 de DMEA/DMIPA, 10/90 de DMEA/DMIPA, 50/50 de DMEA/DMPA, 20/80 de DMEA/DMPA, 10/90 de DMEA/DMPA, 50/50 de DMEA/DEMA, 20/80 de DMEA/DEMA, 10/90 de DMEA/DEMA, 50/50 de DMEA/TEA, 20/80 de DMEA/TEA, 10/90 de DMEA/TEA, 80/20 de DMEA/TEA y 90/10 de DMEA/TEA, preferiblemente 20/80 de DMEA/DMIPA, 20/80 de DMEA/TEA y 80/20 de DMEA/TEA.
- 25 9. Procedimiento para preparar una forma de fundición mediante el proceso de caja fría, procedimiento que comprende las siguientes etapas:
 - 30 (a) formar una mezcla de fundición con el aglutinante y un agregado,
 - (b) formar una forma de fundición introduciendo la mezcla de fundición obtenida de la etapa (a) en un modelo,
 - (c) poner en contacto la mezcla de fundición conformada con un catalizador de curado que comprende una combinación de al menos dos aminas terciarias según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en forma líquida o preferiblemente gaseosa, opcionalmente con un portador inerte,
 - 35 (d) endurecer la mezcla de resinas de agregados en una forma dura, sólida, curada, y
 - (e) retirar la forma de fundición endurecida de la etapa (d) del modelo.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en donde el portador gaseoso inerte es nitrógeno, aire y/o dióxido de carbono.
- 40 11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, en donde el sistema de catalizador de curado es una mezcla que comprende, además de la combinación de al menos dos aminas terciarias, hasta el 25%, preferiblemente hasta el 10% y ventajosamente hasta el 0,5% en peso de al menos otra amina, primaria y/o secundaria.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde el sistema de catalizador de curado contiene el 0,2% en peso de agua.
- 45 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en donde la combinación es una mezcla de al menos una amina terciaria que tiene de 3 a 5 átomos de carbono con al menos una amina terciaria que tiene de 6 a 10 carbonos.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en donde la combinación se elige de DMEA-DMIPA, DMEA-DEMA, DMEA/DMPA y DMEA-TEA.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en donde la combinación se elige de 50/50 de DMEA/DMIPA, 20/80 de DMEA/DMIPA, 10/90 de DMEA/DMIPA, 50/50 de DMEA/DMPA, 20/80 de DMEA/DMPA, 10/90 de DMEA/DMPA, 50/50 de DMEA/DEMA, 20/80 de DMEA/DEMA, 10/90 de DMEA/DEMA, 50/50 de DMEA/TEA, 20/80 de DMEA/TEA, 10/90 de DMEA/TEA, 80/20 de DMEA/TEA y 90/10 de DMEA/TEA, preferiblemente 20/80 de DMEA/DMIPA, 20/80 de DMEA/TEA y 80/20 de DMEA/TEA.
- 5
16. Procedimiento para elaborar un núcleo o un molde que comprende además del procedimiento tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, una etapa adicional para endurecer la forma de fundición endurecida obtenida de la etapa (e).
17. Procedimiento de fundición de un metal, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
- 10
- a) preparar una forma de fundición según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15,
 - b) verter dicho metal mientras está en estado líquido en una forma redonda de ese tipo;
 - c) permitir que dicho metal se enfríe y solidifique; y
 - d) luego separar el artículo moldeado.