

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 190**

51 Int. Cl.:

B22C 1/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2011 PCT/EP2011/073023**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012 WO12080454**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2011 E 11808845 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 2651581**

54 Título: **Aglutinante de curado en frío de baja emisión para la industria de fundición**

30 Prioridad:

16.12.2010 DE 102010063256

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

05.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FOURBERG, CHRISTIAN;
LADÉGOURDIE, GÉRARD;
BENZ, NORBERT y
PIECH, ECKARD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 746 190 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

Aglutinante de curado en frío de baja emisión para la industria de fundición

La presente invención se refiere principalmente a una mezcla adecuada para su uso en el procedimiento sin horneado para la producción de núcleos y moldes para la industria de la fundición, y a una mezcla de reacción que comprende una mezcla de este tipo y un endurecedor ácido (es decir, un ácido catalizador). Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir una mezcla de acuerdo con la invención y a un procedimiento para producir un molde de colada o un núcleo. La invención también se refiere a un molde de colada o un núcleo para producir cuerpos metálicos y a un kit que comprende una mezcla de acuerdo con la invención y ciertos endurecedores ácidos. Además, la invención se refiere al uso de una mezcla de acuerdo con la invención como aglutinante de curado en frío y al uso de tales mezclas o mezclas de reacción en un procedimiento sin horneado para la producción de cuerpos metálicos. Otros aspectos de la presente invención serán evidentes a partir de la descripción, los ejemplos de realización y las reivindicaciones.

La mayoría de los productos de la industria del hierro y el acero, así como la industria de los metales no ferrosos se someten a procesos de fundición para la primera conformación. En este caso, los materiales licuados fundidos, los metales ferrosos o los metales no ferrosos se convierten en objetos conformados con propiedades específicas de la pieza de trabajo. Para la conformación de las piezas fundidas, primero se deben hacer en parte moldes muy complicados para recibir el metal fundido. Los moldes de colada se dividen en moldes perdidos, que se destruyen después de cada fundición, y moldes permanentes, con cada uno de los cuales se puede producir una gran cantidad de piezas fundidas. Los moldes perdidos generalmente consisten en un material de moldeo granular refractario, que se solidifica con la ayuda de un aglutinante curable.

Los moldes son negativos, contienen la cavidad de vertido que da como resultado que se produzca la fundición. Los contornos internos de la futura pieza fundida están formados por núcleos. En la fabricación del molde, la cavidad se conforma en el material de moldeo por medio de un modelo de la pieza fundida por fabricar. Los contornos interiores están representados por núcleos formados en una caja de núcleo separada.

Para la producción de moldes de colada, se pueden usar aglutinantes orgánicos e inorgánicos, que pueden endurecerse mediante procesos fríos o calientes. Los procedimientos en frío son procedimientos en los que el curado tiene lugar esencialmente a temperatura ambiente sin calentar la mezcla de material de moldeo. El curado generalmente se lleva a cabo mediante una reacción química, que puede activarse, por ejemplo, haciendo pasar un catalizador gaseoso a través de la mezcla de material de moldeo para curar o agregando un catalizador líquido a la mezcla de material de moldeo. En procedimientos calientes, la mezcla de material de moldeo se calienta a una temperatura suficientemente alta después del moldeo para eliminar, por ejemplo, el disolvente contenido en el aglutinante, o para iniciar una reacción química mediante la cual el aglutinante se cura por reticulación.

La producción de los moldes de colada puede llevarse a cabo de tal manera que el material de moldeo se mezcle primero con el aglutinante, de modo que los granos del material de moldeo refractario estén recubiertos con una película delgada del aglutinante. La mezcla de material de moldeo obtenida de la base de moldeo y el aglutinante se puede introducir luego en un molde correspondiente y opcionalmente compactarse para lograr una estabilidad suficiente del molde de colada. Posteriormente, el molde de colada se cura, por ejemplo, calentándolo o añadiendo un catalizador que produce una reacción de curado. Si el molde ha alcanzado al menos cierta resistencia inicial, se puede quitar del molde.

Como ya se mencionó, los moldes de colada para la producción de cuerpos metálicos a menudo se componen de los llamados núcleos y moldes. En este caso, se imponen diferentes requisitos a los núcleos y los moldes. En los moldes, está disponible un área de superficie relativamente grande para disipar los gases que se forman durante la colada por la acción del metal caliente. En los núcleos, generalmente solo hay un área muy pequeña disponible, a través de la cual se pueden derivar los gases. Si hay demasiada producción de gas, existe el riesgo de que el gas pase del núcleo al metal líquido y lleve allí a la formación de defectos de fundición. A menudo, por lo tanto, las cavidades internas son formadas por núcleos solidificados por aglutinantes de caja fría, es decir, un aglutinante a base de poliuretanos, mientras que el contorno exterior de la pieza fundida está representado por moldes de menor coste, como un molde de arena verde, un molde ligado por una resina de furano o una resina fenólica o por una coquilla de acero.

Para moldes más grandes, los polímeros orgánicos se usan generalmente como aglutinantes para el material de moldeo granular refractario. Como material de moldeo refractario, se usa a menudo arena de cuarzo lavada, clasificada, pero también otros materiales de moldeo tales como, por ejemplo, arenas de zirconio, arenas de cromita, chamota, arenas de olivino, arenas con contenido de feldespato y arenas de andalucita. La mezcla de material de moldeo obtenida del componente base del molde y el aglutinante está presente preferentemente en una forma de flujo libre.

En la actualidad, para la producción de moldes de colada, se usan aglutinantes orgánicos tales como, por ejemplo, aglutinantes de poliuretano, resina de furano o epoxi-acrilato, en los que el curado del aglutinante se

lleva a cabo mediante la adición de un catalizador. También se usan resinas fenólicas (curado con ácido o curado en el éster del procedimiento Alpha-Set).

5 La elección del aglutinante adecuado depende de la forma y el tamaño de la pieza fundida por producir, las condiciones de producción y el material usado para la fundición. Por ejemplo, en la producción de piezas fundidas pequeñas que se producen en grandes cantidades, a menudo se usan aglutinantes de poliuretano porque permiten tiempos de ciclo rápidos y, por lo tanto, también una producción en serie.

10 Los procedimientos en los que el curado de la mezcla de material de moldeo se realiza por calor o mediante la posterior adición de un catalizador, tienen la ventaja de que el procesamiento de la mezcla de material de moldeo no está sujeto a restricciones de tiempo especiales. La mezcla de material de moldeo se puede producir inicialmente en grandes cantidades, que luego se procesan en un período de tiempo más largo, generalmente varias horas. El curado de la mezcla de material de moldeo tiene lugar solo después del moldeo, en donde se busca con una reacción rápida. El molde de colada se puede quitar del molde inmediatamente después del curado para que se puedan realizar tiempos de ciclo cortos. Sin embargo, para obtener una buena resistencia del molde de colada, el curado de la mezcla de material de moldeo debe ser uniforme dentro del molde de colada. Si 15 el curado de la mezcla de material de moldeo se debe producir por la posterior adición de un catalizador, el molde de colada se gasifica después del moldeo con el catalizador. Para este propósito, el catalizador gaseoso se pasa a través del molde de colada. La mezcla de material de moldeo cura directamente después del contacto con el catalizador y, por lo tanto, se puede eliminar muy rápidamente del molde. A medida que aumenta el tamaño del molde de colada, se hace más difícil proporcionar una cantidad de catalizador suficiente para curar la 20 mezcla de moldeo en todas las secciones del molde. Los tiempos de gasificación se prolongan, pero aún pueden surgir secciones en el molde de colada que el catalizador gaseoso alcanza muy poco o nada. Por lo tanto, la cantidad de catalizador aumenta bruscamente al aumentar el tamaño del molde de colada.

25 Surgen dificultades similares en los procesos de curado en caliente. Aquí, el molde de colada debe calentarse en todas las secciones a una temperatura suficientemente alta. A medida que aumenta el tamaño del molde de colada, por un lado, se extienden los tiempos durante los cuales el molde debe calentarse a cierta temperatura para el curado. Solo entonces se puede asegurar que el molde de colada también tenga la resistencia requerida en su interior. Por otro lado, el curado con el tamaño creciente del molde también es muy costoso desde el lado del aparato.

30 En el campo de la fundición grande, el peso de los núcleos es a menudo de aproximadamente 1000 kg o más. Con procedimientos en los que el endurecimiento se produce con gas o por calor, tales núcleos grandes son difíciles o imposibles de producir desde un punto de vista técnico. Aquí, entonces, se usan preferentemente procedimientos de curado en frío.

35 En la producción de moldes de colada para piezas fundidas grandes, como bloques de motor de motores diésel para uso marítimo o piezas de máquinas grandes, como cubos de rotores para plantas de energía eólica, se usan mayormente los llamados "aglomerantes sin hornear" por las razones mencionadas. En el procedimiento sin horneado, el material de moldeo de base refractario (por ejemplo, arena) a menudo se recubre primero con un catalizador (endurecedor), luego se agrega el aglutinante y se distribuye uniformemente mezclando sobre los 40 granulos ya recubiertos de catalizador del material de moldeo de base refractario. En este procedimiento, a menudo se trabaja con los llamados mezcladores de flujo continuo. La mezcla de material de moldeo resultante puede conformarse en un cuerpo moldeado. Dado que el aglutinante y el catalizador se distribuyen uniformemente en la mezcla de material de moldeo, el curado es en gran medida uniforme incluso en el caso de cuerpos moldeados grandes.

45 Alternativamente, en el procedimiento sin horneado, el material de moldeo de base refractario (por ejemplo, arena) puede mezclarse primero con el aglutinante y luego agregarse el endurecedor. En este procedimiento, puede producirse, especialmente en la producción de moldes de colada para piezas fundidas grandes, debido a una concentración local demasiado alta del agente de curado un endurecimiento parcial o la reticulación del aglutinante, por lo que se obtendría un material de moldeo no homogéneo.

50 Dado que el catalizador (endurecedor) se agrega a la mezcla de material de moldeo antes de la conformación, el curado de la mezcla de material de moldeo comienza inmediatamente después de su preparación. Para lograr un tiempo de procesamiento adecuado para una aplicación industrial, por lo tanto, los componentes de la mezcla de material de moldeo deben coordinarse. Por lo tanto, la velocidad de reacción puede verse influenciada por una cantidad dada del aglutinante y el material de moldeo de base refractario, por ejemplo, por el tipo y la cantidad de catalizador o por la adición de componentes retardantes. Por otro lado, el procesamiento de la mezcla de material de moldeo debe realizarse en condiciones muy controladas, ya que la velocidad de curado está 55 influenciada, por ejemplo, por la temperatura de la mezcla de material de moldeo.

Los aglutinantes "clásicos" sin hornear a menudo se basan en resinas de furano y resinas fenólicas. A menudo se ofrecen como sistemas (kits) en los que un componente comprende una resina reactiva de furano o resina fenólica y el otro componente comprende un ácido, que actúa como catalizador para el curado del componente de resina reactiva.

Las resinas de furano y fenólicas muestran muy buenas propiedades de descomposición durante la colada. Bajo la acción del calor del metal líquido, la resina de furano o fenólica se descompone y se pierde la resistencia del molde de colada. Después de la colada, por lo tanto, los núcleos, posiblemente después de la agitación previa de la pieza fundida, se vierten muy bien de las cavidades.

- 5 Los aglutinantes sin hornear de furano contienen resinas de furano reactivas, que regularmente comprenden alcohol furfurílico como componente esencial. El alcohol furfurílico puede reaccionar consigo mismo bajo catálisis ácida y formar un homopolímero. El alcohol furfurílico generalmente no se usa solo para la preparación de aglutinantes sin hornear de furano, sino que se añaden compuestos adicionales al alcohol furfurílico que se copolimerizan en la resina. Ejemplos de tales compuestos son aldehídos, como formaldehído o furfural, cetonas, como acetona, fenoles, urea o también polioles, como alcoholes de azúcar o etilenglicol. A las resinas se pueden agregar otros componentes que afectan las propiedades de la resina, como su elasticidad. Se puede agregar melamina, por ejemplo, para unir el formaldehído aún libre.

- 15 Los aglutinantes sin hornear de furano generalmente se preparan produciendo primero precondensados de, por ejemplo, urea, formaldehído y alcohol furfurílico en condiciones ácidas. Estos precondensados se diluyen con alcohol furfurílico.

- 20 También es concebible que la urea y el formaldehído reaccionen solos. Esto produce las llamadas resinas UF (resinas de "urea formaldehído", "aminoplastos"). Estos en general se diluyen posteriormente con alcohol furfurílico. Las ventajas de este procedimiento de fabricación son una mayor flexibilidad/variabilidad en la gama de productos y menores costes, ya que se trata de procesos de mezcla en frío. La desventaja es que ciertas propiedades químicas y de rendimiento no se pueden lograr. Además, las resinas de UF a menudo son turbias, por lo que los aglutinantes que generalmente se obtienen a partir de ellas también son turbios y no homogéneos.

Los resoles también se pueden usar para preparar aglomerantes de furano sin hornear. Los resoles se preparan por polimerización de mezclas de fenol y formaldehído. Estos resoles a menudo se diluyen con una gran cantidad de alcohol furfurílico.

- 25 Los aglutinantes sin hornear de furano se curan regularmente con un ácido. Este ácido cataliza la reticulación de la resina reactiva de furano. Cabe señalar que, dependiendo del tipo de aglutinante, no se debe quedar por debajo de ciertas cantidades de ácido, ya que los componentes alcalinos, que pueden estar presentes en el material de moldeo de base refractario, pueden neutralizar parcialmente el ácido.

- 30 Los ácidos usados con frecuencia son ácidos sulfónicos, ácido fosfórico o ácido sulfúrico. En algunos casos específicos, se usan combinaciones de estos, entre otros, en combinación con otros ácidos carboxílicos. Además, se pueden agregar ciertos "moderadores de curado" al aglutinante sin hornear de furano.

- 35 El ácido fosfórico se usa a menudo como catalizador ácido para curar en forma concentrada, es decir, en concentraciones superiores al 70 %. Sin embargo, solo es adecuado para el endurecimiento catalítico de resinas de furano con una proporción relativamente alta de urea, ya que esencialmente el curado de la proporción de aminoplasto en el aglutinante sin hornear del furano es sensible. El contenido de nitrógeno de tales resinas suele ser superior al 2,0 % en peso de ácido sulfúrico, se puede agregar como ácido relativamente fuerte como iniciador para el curado de resinas de furano en ácidos más débiles. Durante la colada, sin embargo, se desarrolla un olor típico de los compuestos de azufre. Además, existe el riesgo de que se absorba el azufre del material de fundición, lo que afecta sus propiedades.

- 40 La selección del catalizador ácido para el curado tiene una influencia considerable en el comportamiento de curado del aglutinante, las propiedades de la mezcla de material de moldeo y el molde de colada o el núcleo obtenible a partir del mismo. Por lo tanto, la velocidad de curado puede verse influenciada por la cantidad y la fuerza del ácido. Altas cantidades de ácido o ácidos más fuertes conducen a un aumento en la velocidad de curado. En el caso de un fraguado demasiado rápido, el tiempo de procesamiento de la mezcla de material de moldeo se acorta demasiado, de modo que la procesabilidad se ve muy afectada o incluso el procesamiento ya no es posible. Cuando se usan cantidades demasiado grandes de catalizador ácido, el aglutinante, como una resina de furano, también se vuelve frágil al curar, lo que afecta negativamente la resistencia del molde de colada. Cuando se usan cantidades demasiado pequeñas de catalizador ácido, la resina no se cura por completo (o el curado lleva mucho tiempo), lo que resulta en una menor resistencia del molde de colada.

- 50 En la fabricación de moldes de colada, a menudo se usa arena nueva para los núcleos, mientras que los moldes a menudo usan material de fundición remanufacturado (por ejemplo, arena). Los materiales de moldeo de base refractario, que se han solidificado con aglutinantes sin hornear de furano, se pueden procesar muy bien nuevamente. El tratamiento se lleva a cabo ya sea en forma mecánica, frotando mecánicamente una cubierta formada por aglutinante residual, o tratando térmicamente la arena usada. Con el trabajo mecánico o con procedimientos mecánicos/térmicos combinados, se pueden lograr tasas de retorno de hasta casi el 100 %.

Las resinas fenólicas, el segundo gran grupo de aglomerantes sin hornear curables catalizados por ácido, contienen resoles como componentes de resinas reactivas, es decir, resinas fenólicas que se han preparado con un exceso molar de formaldehído. Las resinas fenólicas muestran menor reactividad en comparación con las

resinas de furano y requieren ácidos sulfónicos fuertes como catalizadores. Las resinas fenólicas muestran una viscosidad relativamente alta, que aumenta aún más con el almacenamiento prolongado de la resina. Después de que el aglutinante sin hornear de fenol se haya aplicado al material de moldeo de base refractario, la mezcla de material de moldeo debe procesarse lo antes posible para no sufrir un deterioro en la calidad de la mezcla de moldeo debido al curado prematuro, lo que da como resultado un deterioro de la resistencia de los moldes de colada fabricados con la mezcla de material de moldeo. Cuando se usan aglutinantes de fenol sin hornear, la fluidez de la mezcla de material de moldeo es generalmente peor que un material de moldeo fabricado comparativamente con un aglutinante de furano sin hornear. Por lo tanto, en la producción del molde de colada, la mezcla de material de moldeo debe compactarse cuidadosamente para lograr una alta resistencia del molde de colada.

La preparación y el procesamiento de dicha mezcla de material de moldeo deben llevarse a cabo a temperaturas en el intervalo de 15 a 35 °C. Si la temperatura es demasiado baja, la mezcla de material de moldeo puede procesarse peor debido a la alta viscosidad de la resina fenólica sin hornear. A temperaturas de más de 35 °C, el tiempo de procesamiento se acorta por el curado prematuro del aglutinante.

Después de la colada, las mezclas de moldeo a base de aglutinantes de fenol sin hornear también se pueden procesar nuevamente, donde aquí también se pueden usar procesos mecánicos o térmicos o procesos mecánicos/térmicos combinados.

Como ya se explicó, el procedimiento de furano o fenol sin hornear usado como ácido catalizador tiene una influencia muy grande sobre las propiedades del molde de colada. El ácido debe tener una resistencia suficiente para garantizar una velocidad de reacción suficiente en el curado del molde de colada.

El curado debe ser bien controlable, de modo que también se puedan establecer tiempos de procesamiento suficientemente largos. Esto es particularmente importante en la fabricación de moldes de colada para piezas fundidas muy grandes cuya construcción requiere de un período más largo.

Además, el ácido no debe acumularse en el regenerado durante la regeneración de los materiales usados (es decir, a partir de materiales de moldeo ya usados para la producción de moldes perdidos o núcleos, como arenas viejas). Si se introduce ácido en la mezcla de material de moldeo a través del regenerado, esto acorta el tiempo de procesamiento y conduce a un deterioro en la resistencia del molde de colada producido a partir del regenerado.

Por lo tanto, no todos los ácidos son adecuados para su uso como catalizador en procesos sin horneado. El ácido toluensulfónico, el ácido bencensulfónico o el ácido metansulfónico y, en algunos casos, el ácido xilensulfónico o el ácido cumensulfónico [ácido 2(o 4)-(isopropil)-bencensulfónico] se usan con frecuencia en la práctica hasta la fecha, así como el ácido fosfórico y el ácido sulfúrico.

Como ya se explicó, el ácido fosfórico solo es adecuado para el curado de ciertas cualidades de resina de furano. Sin embargo, el ácido fosfórico no es adecuado para el curado de resinas fenólicas. Como otra desventaja, el ácido fosfórico tiende a acumularse en el regenerado, lo que dificulta usar de nuevo el regenerado. El ácido sulfúrico durante la colada y durante la regeneración térmica conduce a la emisión de dióxido de azufre, que tiene propiedades corrosivas, es perjudicial para la salud y representa una molestia por el olor. Para más desventajas con el uso de ácido sulfúrico, ver más abajo.

Durante algún tiempo, los aglutinantes sin hornear se han usado para la producción de moldes y núcleos para piezas fundidas grandes y simples. Estos sistemas de curado en frío son principalmente productos de reacción de formaldehído con alcohol furfurílico, fenol y/o urea.

Estos aglutinantes sin hornear conocidos tienen una o más de las siguientes desventajas o propiedades indeseables: un contenido demasiado alto de alcohol furfurílico, un contenido demasiado alto de agua, un contenido demasiado alto de formaldehído, un olor demasiado fuerte, un contenido demasiado alto de amoníaco y/o un contenido total de nitrógeno demasiado alto.

El documento US 3.644.274 se refiere principalmente a un procedimiento sin horneado que usa ciertas mezclas de catalizadores ácidos para curar resinas de alcohol furfurílico-formaldehído-urea.

El documento US 3.216.075 describe resinas de alcohol furfurílico-formaldehído usadas para fabricar núcleos y moldes de colada a temperaturas elevadas, es decir, a temperaturas >175 °C. Primero se prepararon productos de reacción de alcohol furfurílico y formaldehído en presencia de ácido oxálico y, después de destilar el agua, se obtuvieron resinas altamente anhidras altamente viscosas, que luego se diluyeron con alcohol furfurílico para ajustar una viscosidad más baja.

El documento US 3.806.491 se refiere a aglutinantes que pueden usarse en el procedimiento sin horneado. Los aglutinantes usados allí comprenden productos de la reacción de paraformaldehído con ciertas cetonas en un medio básico, así como resinas de alcohol furfurílico y/o de furano.

El documento US 5.607.986 describe aglutinantes termocurables para la producción de moldes y núcleos de colada en el procedimiento "Warm-Box" o "Hot-Box" basado en resinas de alcohol furfurílico-formaldehído-fenol, que se prepararon en medio alcalino a valores de pH en el intervalo de 8 a 9. Los aglutinantes del documento US 5.607.986 también contenían alcohol furfurílico y acetato de polivinilo.

- 5 El documento US 5.491.180 describe aglutinantes de resina adecuados para su uso en el procedimiento sin horneado. Los aglutinantes usados se basan en 2,5-bis(hidroximetil)furano o metil- o etil éteres de 2,5-bis(hidroximetil)furano, en donde los aglutinantes contienen 0,5 al 30 % en peso de agua y regularmente una alta proporción de alcohol furfurílico.

- 10 El documento EP 0 540 837 propone aglutinantes de baja emisión y curado en frío a base de resinas de furano y lignina del procedimiento Organosolv. Las resinas de furano descritas allí contienen una alta proporción de alcohol furfurílico monomérico.

El documento DE 198 56 778 describe aglutinantes de resina fría que se obtienen por reacción de un componente de aldehído, un componente de cetona y un componente que consiste esencialmente en alcohol furfurílico.

- 15 El documento EP 1 531 018 se refiere a sistemas aglutinantes de fundición sin hornear de una resina de furano y ciertos endurecedores ácidos. Los sistemas aglutinantes descritos allí comprenden preferentemente del 60 al 80 % en peso de alcohol furfurílico.

El documento DE 10 2008 024 727 describe ciertas mezclas de catalizadores que contienen ácido metansulfónico que se usan allí como endurecedores en el procedimiento sin horneado.

- 20 El documento US 2008/0207796 describe aglutinantes sin hornear que están sustancialmente libres de nitrógeno y formaldehído, a base de alcohol furfurílico monomérico y "derivados de furano" o (como, por ejemplo, 2,5-bis(hidroximetil)furano o 5-hidroximetilfurfural) y/o poliéster polioles.

- 25 El documento US 4.176.114 A describe un procedimiento para la fabricación de moldes y núcleos de arena. Aquí, la arena se mezcla con una resina de curado con ácido, que comprende "alcohol de polifurfurilo de alta viscosidad". Luego, el curado tiene lugar poniendo en contacto la mezcla con dióxido de azufre gaseoso en presencia de un agente oxidante.

El documento US 5.741.914 A describe composiciones aglutinantes a base de resina que comprenden productos de reacción de alcohol furfurílico con formaldehído. Las composiciones aglutinantes comprenden, en parte, un ácido orgánico débil y, en algunos casos, solo una pequeña cantidad de formaldehído.

- 30 El documento US 6.391.942 B1 describe aglutinantes de fundición sin hornear y su uso.

- 35 Especialmente en la fundición de hierro y de acero, sobre todo en la fundición de acero inoxidable, es deseable el contenido de nitrógeno total más bajo posible, ya que en particular un contenido de nitrógeno total del 4 % en peso o más en un aglutinante sin hornear puede conducir a defectos de fundición. En particular, para su uso en el campo del acero fundido y el hierro fundido gris, un aglutinante sin hornear debe tener el contenido de nitrógeno total más bajo posible, ya que se producen defectos en la superficie, como "pinholes" (picaduras) como un error de fundición.

Un tipo de picaduras son las "picaduras de agua-nitrógeno", en las que el vapor de agua reacciona con sus contrapartes de hierro y componentes que contienen nitrógeno para formar óxidos metálicos y compuestos de nitrógeno-hidrógeno que se difunden en el metal líquido, dando como resultado la formación de microporos.

- 40 Además, el contenido de amoníaco en aglutinantes sin hornear para procedimientos de fundición en gran escala debe mantenerse lo más bajo posible en el caso de procesos de fundición en gran escala; es preferible prescindir del uso de amoníaco.

Preferentemente, un aglutinante sin hornear cumple con varios o todos los siguientes criterios:

- baja viscosidad
- 45 • buena resistencia en almacenamiento (estabilidad de almacenamiento)
- aglutinante bajo o libre de nitrógeno, especialmente para acero fundido de alta calidad
- bajo olor
- aglutinante reactivo de curado rápido para tiempos de moldeo cortos (esto se puede aplicar a endurecedores químicamente agresivos o bien se prescinde de los activadores)
- 50 • aglutinante bajo o libre de azufre para fundición nodular de alta calidad (esto reduce significativamente las

emisiones de SO₂ durante y después del moldeo).

Como parte de una mezcla de material de moldeo, un aglutinante sin hornear debe cumplir con varios o todos los siguientes criterios:

- buen curado

5 • baja adición de aglutinante en la fabricación del molde o el núcleo requerida

- bajas emisiones de contaminantes durante la mezcla, el llenado y la compactación de la mezcla de material de moldeo (los valores de AGW permitidos deben ser significativamente más bajos de lo habitual)

- se obtienen buenas arenas viejas regenerables.

10 Según la ficha informativa VDG R 304 (febrero de 1998) ("Procedimientos de moldeo de curado en frío con resina de furano"), entre otros, se han de tener en cuenta los componentes guía formaldehído y alcohol furfúrico en la producción de moldes de colada, que generalmente incluye las etapas relevantes de mezclado, llenado y compactado y almacenamiento del material de moldeo.

15 La observancia de los valores de AGW (AGW = valor límite en el lugar de trabajo) en las fundiciones no siempre es fácil de lograr, ya que el cumplimiento de los valores límite en el lugar de trabajo requiere sistemas y filtros de extracción muy costosos. Por ejemplo, en el campo de la fundición en gran escala, una extracción eficiente de contaminantes emitidos es apenas instalable y factible.

20 La invención, por lo tanto, tenía por objetivo proporcionar un aglutinante a base de alcohol furfúrico y formaldehído disponible, que puede usarse en un procedimiento sin hornear para la producción de núcleos y moldes para la industria de la fundición, de modo que en la producción de moldes y núcleos de colada y/o durante la fundición, se produce una baja emisión de contaminantes, en particular con respecto al alcohol furfúrico y formaldehído y preferentemente también amoniaco.

En un primer aspecto, por lo tanto, la invención se refiere a una mezcla para usar como aglutinante en el procedimiento sin hornear, de acuerdo con las reivindicaciones 1-11.

25 Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que, cuando se usan mezclas de reacción de acuerdo con la invención (como se define a continuación) que contiene una mezcla de acuerdo con la invención, la emisión de contaminantes, en particular la emisión de alcohol furfúrico y formaldehído, podría reducirse drásticamente durante la mezcla, el llenado y la compactación del material de moldeo sin que se vieran afectados en términos de procesabilidad y otras propiedades relevantes de un aglutinante sin hornear. Por lo tanto, la mezcla de acuerdo con la invención logró un gran número de propiedades positivas deseadas. La buena procesabilidad de las mezclas de reacción que comprenden mezclas según la invención se basa, entre otras cosas, en su viscosidad comparativamente baja (para las viscosidades preferidas, véase más adelante). Las otras propiedades relevantes de un aglutinante sin hornear incluyen la influencia en el comportamiento de curado (en particular, dependiendo del contenido de agua, véase más abajo) y la influencia en la estabilidad de los moldes o núcleos correspondientes en contacto espontáneo con el metal líquido (especialmente dependiendo del contenido de agua, véanse al respecto más abajo los comentarios sobre voladura de moldes y núcleos en la operación de fundición).

40 Las mezclas de acuerdo con la invención y las mezclas de reacción de acuerdo con la invención (como se definen a continuación) también se pueden usar en particular en el campo de la fundición en gran escala, preferentemente para producir moldes y núcleos, en particular núcleos, que tienen un peso de 800 kg o más, preferentemente 900 kg o más, más preferentemente 1000 kg o más.

Los materiales de moldeo de bases refractarios que se han solidificado usando una mezcla de acuerdo con la invención en el procedimiento sin hornear pueden volver a funcionar muy bien. Esto vale especialmente para la arena.

45 Las resinas de furano son conocidas del estado de la técnica que no se relacionan con la industria de la fundición. Las resinas de furano descritas allí no son adecuadas para su uso en la industria de la fundición como aglutinante sin hornear (es decir, no son adecuadas para su uso en el procedimiento sin hornear), ya que estas en particular tenían una o más de las siguientes desventajas: viscosidad demasiado alta, contenido demasiado alto de agua, contenido demasiado alto de formaldehído, contenido demasiado alto de amoniaco y/o contenido demasiado alto de nitrógeno total. Además, con estas otras resinas de furano conocidas del estado de la técnica, no se logran regularmente procesos de curado aceptables ni resistencia suficiente cuando se usan en procesos sin hornear.

50 El documento US 2.343.972 describe resinas obtenidas haciendo reaccionar alcohol furfúrico y formaldehído bajo calentamiento en presencia de un ácido tal como ácido láctico, ácido fórmico o ácido cloroacético. Los detalles específicos de las propiedades que son importantes para los aglutinantes en el procedimiento sin

horneado faltan en el documento US 2.343.972.

El documento US 5.741.914 (y el documento US 5.849.858 correspondiente) describe resinas como aglutinantes para la preparación de materiales compuestos obtenidos haciendo reaccionar alcohol furfúrico con un exceso de formaldehído en presencia de un ácido que tiene un pKa mayor que aproximadamente 4, donde la relación molar de alcohol furfúrico a formaldehído es al menos de 1:2. Resinas similares se describen en el documento US 5.486.557.

El documento DE 31 26 800 (y correspondiente al documento CA 1 200 336) describe un proceso para producir un artículo compuesto y aglutinantes adecuados para el mismo, en el que los aglutinantes son productos de condensación resinosos altamente viscosos a base de furano-formaldehído, que se diluyen con agua.

El documento US 3.816.375 (y correspondiente al documento DE 23 02 629) describe aglutinantes de aldehído de alcohol furfúrico parcialmente prepolimerizados, en los que el aldehído es formaldehído y/o furfural usado allí para formar materiales compuestos. Cuando el material elegido para el material compuesto es fibra de vidrio, el documento US 3.816.375 usa preferentemente un aglutinante de aldehído-alcohol furfúrico de alta viscosidad prepolimerizado que se diluye con furfural. Lo mismo se describe en el documento US 3.594.345 (y correspondiente al documento DE 19 27 776).

El documento US 2.874.148 describe resinas de alcohol furfúrico-formaldehído preparadas haciendo reaccionar alcohol furfúrico con formaldehído en presencia de ácido sulfúrico. Las propiedades físicas de las resinas obtenidas de acuerdo con el documento US 2.874.148 dependen mucho de las condiciones de reacción adicionales respectivas.

Por lo general, una mezcla de acuerdo con la invención para usar como aglutinante en el procedimiento sin horneado no comprende un ácido que tenga un valor de pKa de menos de 2 a 25 °C, preferentemente ningún ácido que tenga un valor de pKa de 25 °C inferior a 2,5. Si, en casos excepcionales, se usan tales ácidos, su cantidad total máxima es preferentemente inferior al 5 % en peso, basado en la masa total de la mezcla. Esto se aplica a todas las mezclas de acuerdo con la invención descritas a continuación.

Por lo general, una mezcla según la invención para usar como aglutinante en el procedimiento sin horneado no comprende sustancias granulares refractarias. Si se usan materiales granulares refractarios en la mezcla en casos excepcionales, su cantidad total máxima es preferentemente inferior al 5 % en peso, basado en la cantidad total de la mezcla. Esto se aplica a todas las mezclas de acuerdo con la invención descritas a continuación.

Por lo general, una mezcla según la invención es una solución homogénea; esto se aplica a todas las mezclas preferidas de acuerdo con la invención descritas a continuación.

Una mezcla según la invención contiene preferentemente menos del 5 % en peso de furfural monomérico, preferentemente menos del 3 % en peso, más preferentemente menos del 1 % en peso de furfural monomérico.

Las mezclas según la invención contienen preferentemente menos del 3 % en peso de acetato de polivinilo, preferentemente menos del 1 % en peso, más preferentemente están libres de acetato de polivinilo.

Preferentemente, una mezcla según la invención contiene menos del 5 % en peso de furfural monomérico y menos del 3 % en peso de acetato de polivinilo.

Preferentemente, una mezcla según la invención contiene menos del 1 % en peso de furfural monomérico y menos del 1 % en peso de acetato de polivinilo.

Preferentemente, las mezclas de la invención comprenden como parte del componente (b-1) el compuesto 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF), preferentemente en una cantidad de al menos el 2 % en peso, más preferentemente en una cantidad del 5 al 80 % en peso, con particular preferencia, en una cantidad del 10 al 70 % en peso, en particular en una cantidad del 20 al 60 % en peso, en cada caso, basado en el peso total del componente (b-1).

Las mezclas según la invención en el componente (b-1) comprenden preferentemente 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF) en una cantidad de al menos el 1 % en peso, más preferentemente en una cantidad del 5 al 40 % en peso, más preferentemente en una cantidad del 10 al 35 % en peso, con particular preferencia, en una cantidad del 15 al 30 % en peso, basado en el peso total de una mezcla de acuerdo con la invención.

Una mezcla según la invención comprende preferentemente alcohol furfúrico monomérico (componente (a)) y 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF) (como parte del componente (b-1)) en una relación en peso en el intervalo de 3:1 a 1:3, preferentemente en el intervalo de 2:1 a 1:2, más preferentemente en el intervalo de 3:2 a 2:3, más preferentemente en el intervalo de 5:4 a 4:5.

En el componente (b-1) de una mezcla de acuerdo con la invención, la proporción de "unidades de anillo furano" se puede determinar a través del anillo furano, por ejemplo, a través de ¹³C-RMN.

En el caso de que los componentes que contienen nitrógeno estén contenidos en el componente (b-2), es posible su detección a través del nitrógeno mismo. En el caso del compuesto fenólico como componente en el componente (b-2), también es posible en el cuerpo fenólico una distinción (por ejemplo, determinación del contenido de monómero residual, análisis por GC-MS).

5 Otros procedimientos analíticos adecuados son ^{15}N -RMN o ^{13}C -RMN, respectivamente.

La proporción de unidades de "anillo furano" se puede determinar mediante ^{13}C -RMN. La proporción de unidades de "anillo furano", calculada como alcohol furfúrico ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$), en el producto de reacción (b-1) a partir de formaldehído con alcohol furfúrico y opcionalmente otros ingredientes están preferentemente en el intervalo del 60 al 96 % en peso, preferentemente en el intervalo del 70 al 95 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 75 al 90 % en peso, con particular preferencia, en el intervalo del 75 al 85 % en peso, en cada caso basado en la masa total del componente (b-1).

En el componente (b-2), los compuestos adicionales del producto de reacción con formaldehído se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en

- compuestos orgánicos que tienen uno o más grupos H_2N y/o uno o más grupos HN, y
- 15 - compuestos fenólicos.

El compuesto orgánico más preferido que contiene uno o más grupos H_2N es, en este caso, la urea.

Para este propósito, el o los compuestos fenólicos pueden hacerse reaccionar en condiciones ácidas con alcohol furfúrico y formaldehído directamente o con un precondensado de alcohol furfúrico/formaldehído.

En el caso de los compuestos fenólicos se trata preferentemente de compuestos fenólicos que tienen de 6 a 25 átomos de carbono y/o uno, dos, tres o cuatro grupos hidroxilo directamente unidos a un anillo aromático, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en fenol, opcionalmente dihidroxibencenos de alquilo C_1 - C_4 mono- o disustituídos, trihidroxibencenos, metilfenoles y bisfenoles, más preferentemente seleccionados del grupo que consiste en fenol, o-dihidroxibenceno, m-dihidroxibenceno (resorcinol), p-dihidroxibenceno, 5-metilresorcinol, 5-etilresorcinol, 2,5-dimetilresorcinol, 4,5-dimetilresorcinol, 1,2,3-trihidroxibenceno, 1,3,5-trihidroxibenceno, o-cresol, m-cresol, p-cresol y bisfenol A. Se prefieren en especial fenol, resorcinol y bisfenol A.

El ingrediente (b-2) pueden ser, por ejemplo, resinas de formaldehído-fenol que, cuando reaccionan formaldehído y fenol, y opcionalmente otro componente que no es alcohol furfúrico, puede obtenerse en condiciones alcalinas.

Se entiende que el experto en la técnica puede preparar el componente (b-1) y, si está presente, el componente (b-2) de una mezcla de acuerdo con la invención por separado y de manera específica. Los componentes (b-1) y (b-2) pueden (con preferencia, en las proporciones especificadas como preferidas) inicialmente mezclarse entre sí y como componente (b) o alternativamente en forma separada como (b-1) y (b-2) pueden ser introducidos en una mezcla de acuerdo con la invención.

Se entiende, además, que el experto en la técnica puede obtener o producir por separado los componentes (a) a (d) de una mezcla de acuerdo con la invención en cada caso. Los componentes (a) a (d) se pueden mezclar entre sí (preferentemente en las proporciones especificadas como preferidas) sucesiva o simultáneamente, y de este modo se puede obtener una mezcla de acuerdo con la invención.

La secuencia de componentes (a) a (d) en la preparación de una mezcla de acuerdo con la invención no juega ningún papel significativo. Preferentemente, los ingredientes (a) a (d) se mezclan juntos a una temperatura en el intervalo de 0 a 70 °C, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 10 a 60 °C, más preferentemente a una temperatura en el intervalo de 15 a 50 °C, por ejemplo, de 18 a 25 °C.

Sin embargo, por razones económicas, en general es preferible preparar los componentes (b-1) y (b-2) en una reacción haciendo reaccionar alcohol furfúrico y formaldehído en presencia del componente (d), preferentemente en una reacción en un recipiente. La reacción se lleva a cabo preferentemente de manera tal que se puedan obtener los componentes (a) y (b) (es decir, el componente (b-1) y opcionalmente el componente (b-2)) y los componentes (c) y (d) de una mezcla de acuerdo con la invención en las proporciones de cantidad deseadas (preferentemente en las proporciones de cantidad dadas como preferidas). En tal caso, la adición posterior o separada de alcohol furfúrico monomérico (componente (a)) no requerido. Para este propósito, también se hace referencia al procedimiento de producción posterior de acuerdo con la invención.

50 Las mezclas según la invención contienen agua (componente (c)). Sin embargo, dado que el agua ralentiza el curado de la mezcla de material de moldeo que puede obtenerse a partir del mismo, y en la reacción de condensación durante la producción y, además, se forma agua adicional como producto de reacción durante el curado, la proporción de agua se elige preferentemente para que sea baja. Con preferencia, la proporción de agua en una mezcla de acuerdo con la invención es inferior al 20 % en peso, preferentemente como máximo del

15 % en peso. Las mezclas preferidas según la invención contienen agua en una cantidad en el intervalo del 5 al 15 % en peso, más preferentemente en una cantidad en el intervalo del 7 al 14 % en peso, con particular preferencia, en una cantidad en el intervalo del 8 al 13 % en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en la masa total de la mezcla de acuerdo con la invención.

- 5 Además de la proporción relativamente baja de agua en comparación con una gran cantidad de formulaciones de resina del estado de la técnica, más allá de su influencia positiva en el comportamiento de curado, los moldes o núcleos producidos usando la mezcla de acuerdo con la invención tienen menos probabilidades de romperse en la operación de fundición en contacto con metal líquido ser. A niveles más altos de agua en las mezclas del estado de la técnica, a menudo se observan ampollas de moho que pueden evitarse en gran medida cuando se usan mezclas de la invención.

Una mezcla preferida según la invención (como se definió anteriormente)

(a) alcohol furfúrico monomérico, en el que la cantidad de alcohol furfúrico es como máximo del 24,75 % en peso, preferentemente no más del 24,60 % en peso,

y/o

- 15 (c) agua, en donde la cantidad de agua es como máximo del 15 % en peso,

estando los porcentajes en peso basados en la masa total de la mezcla.

Preferentemente, en una mezcla preferida según la invención, la cantidad total del componente (b) es del 45 % en peso o más, preferentemente del 50 % en peso o más, cada uno basado en la masa total de la mezcla.

Una mezcla preferida según la invención se caracteriza porque el componente (b) comprende o consiste en

- 20 (b-1) el 40 % en peso o más, preferentemente el 45 % en peso o más, preferentemente el 50 % en peso o más, de productos de reacción de alcohol furfúrico con formaldehído y opcionalmente componentes adicionales, preferentemente uno o más aldehídos adicionales, aquí preferentemente glixal, y

- 25 (b-2) productos de reacción de formaldehído distintos del componente (b-1) con uno o más compuestos que no son alcohol furfúrico, siendo la cantidad de estos productos de reacción adicionales como máximo del 15 % en peso, preferentemente como máximo del 12 % en peso, con máxima preferencia, del 10 % en peso,

en donde los porcentajes en peso se basan en la masa total de la mezcla.

- 30 Una mezcla preferida según la invención se caracteriza porque la mezcla a 20 °C tiene una viscosidad de como máximo 300 mPas de acuerdo con la norma DIN 53019-1: 2008-09, preferentemente de como máximo 250 mPas, preferentemente de como máximo 200 mPas, más preferentemente de a lo sumo 150 mPas.

- 35 La viscosidad se mide según la norma DIN 53019-1: 2008-09, es decir, según la norma DIN 53019-1 de septiembre de 2008, y se refiere a mediciones a 20 °C. La viscosidad se da en el contexto del presente texto en la unidad de segundos milipascuales (como mPas o mPa*s). La viscosidad se determina preferentemente de acuerdo con la norma DIN 53019-1 con un viscosímetro rotacional a 20 °C, por ejemplo, usando un viscosímetro rotacional Haake VT 550. Los valores de viscosidad determinados en el contexto de la presente invención se midieron usando un cilindro (husillo) SV1 y una probeta (tubo) SV. La velocidad usada en la medición de la viscosidad con el viscosímetro rotacional fue a una viscosidad de la muestra por examinar de menos de 100 mPas a 20 °C y 800 rpm (revoluciones/min.); a una viscosidad de la muestra de prueba de 100 a 800 mPas, se midió a una velocidad de 500 rpm a 20 °C.

- 40 Una mezcla muy particularmente preferida según la invención tal como se define en las reivindicaciones para su uso como aglutinante en el procedimiento sin horneado es una mezcla que comprende

(a) alcohol furfúrico monomérico, en donde la cantidad de alcohol furfúrico monomérico es de como máximo el 25 % en peso,

- 45 (b) 40 % en peso o más de productos de reacción de formaldehído, que comprenden los productos de reacción,

(b-1) productos de reacción de formaldehído con alcohol furfúrico y opcionalmente otros ingredientes, y

(b-2) opcionalmente productos de reacción de formaldehído con uno o más compuestos que no son alcohol furfúrico,

- 50 (c) agua, en donde la cantidad de agua es de como máximo el 15 % en peso,

(d) uno o más ácidos orgánicos que tienen un pKa mayor o igual a 2,5, preferentemente en el intervalo de 2,75 a 6, preferentemente en el intervalo de 3 a 5, a 25 °C y/o sales de los mismos,

en donde la mezcla tiene un contenido de formaldehído libre de como máximo el 0,5 % en peso,

en donde los porcentajes en peso se basan en la masa total de la mezcla,

- 5 en donde la mezcla a 20 °C tiene una viscosidad de como máximo 300 mPas según la norma DIN 53019-1: 2008-09, preferentemente de como máximo 250 mPas, preferentemente de como máximo 200 mPas, más preferentemente de como máximo 150 mPas.

10 Tal mezcla de acuerdo con la invención tiene una baja viscosidad al mismo tiempo, a pesar de un bajo contenido de agua de a lo sumo el 15 % en peso, lo que da como resultado una excelente procesabilidad de la mezcla de material de moldeo resultante en la operación de fundición (después de mezclar con material de moldeo de base). En nuestras propias investigaciones, las mezclas preferidas según la invención han demostrado su valía, en particular debido a su buena y reproducible capacidad de medición en mezcladores de flujo continuo. Aquí, en la práctica, por ejemplo, 35 t de mezcla de arena o más por hora se mezclan continuamente para geometrías de tornillos sin fin dadas (plantas de resina fría de furano). Una buena "atomización" de la mezcla de la invención es importante aquí para asegurar la distribución más uniforme y homogénea en el material del moldeo de base durante el corto tiempo de mezcla.

20 Además, dicha mezcla de acuerdo con la invención conduce a una buena fluidez, por ejemplo, una mezcla de arena recién preparada durante el llenado del molde. Cuando se llenan moldes, los contornos de forma y los rebajes generalmente se deben llenar bien y compactar. Los aglutinantes altamente viscosos tienden, en comparación con las mezclas preferidas de acuerdo con la invención, al estancamiento y al flujo deficiente de la mezcla de arena, de modo que, debido a una peor compactación, se producen fallas de colada en la superficie.

Una mezcla preferida según la invención se caracteriza porque el contenido de formaldehído libre es como máximo del 0,4 % en peso, preferentemente como máximo del 0,3 % en peso, preferentemente como máximo del 0,2 % en peso, basado en la masa total de la mezcla.

- 25 Como componente (d), se prefiere usar uno o más ácidos orgánicos que tengan un valor de pKa en el intervalo de 2,75 a 6 a 25 °C, preferentemente en el intervalo de 3 a 5, y/o sales de los mismos.

Los ácidos orgánicos con un valor de pKa en estos intervalos son catalizadores de condensación particularmente adecuados para preparar los productos de reacción de formaldehído con alcohol furfurílico y opcionalmente otros componentes del componente (b-1).

- 30 Como ácidos orgánicos del componente (d) de una mezcla de acuerdo con la invención, son adecuados ácido cítrico, ácido láctico, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido l-málico, ácido d-tartárico, ácido maleico, ácido glicólico, ácido glioxílico, ácido 2,4-dihidroxibenzoico y ácido salicílico.

35 Los ácidos orgánicos preferidos del componente (d) se seleccionan del grupo que consiste en ácido benzoico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido ftálico, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido salicílico y sus sales, ya que estos ácidos logran resultados particularmente buenos en el sentido de la presente invención, en donde con ácido benzoico, ácido láctico o ácido cítrico se obtuvieron resultados particularmente buenos, y con ácido benzoico se lograron los mejores resultados.

La compatibilidad de fase del ácido benzoico en la mezcla según la invención ha demostrado ser particularmente buena en investigaciones propias; no se observó reacción de cristalización.

- 40 El uso de otros ácidos orgánicos en el componente (d) es posible pero no preferido. Así, por ejemplo, el ácido acético, ácido propiónico y ácido butírico son intensos y, en algunos casos, son ácidos malolientes. Por ejemplo, el ácido succínico y el ácido adípico muestran una rápida tendencia a la cristalización. Por lo tanto, no se prefiere la presencia de estos otros ácidos orgánicos en una mezcla según la invención.

45 En una mezcla preferida según la invención, la cantidad total de componente (d) es preferentemente del 0,5 al 8 % en peso, preferentemente del 0,75 al 5 % en peso, más preferentemente del 1 al 3 % en peso, en cada caso basado en la masa total de la mezcla.

50 Por lo tanto, una mezcla preferida según la invención es aquella en la que el componente (d) comprende un ácido o una sal seleccionada del grupo que consiste en ácido benzoico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido ftálico, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido salicílico y sus sales. El ácido salicílico es algo menos preferido porque afecta negativamente la vida útil de una mezcla según la invención en algunos casos y en algunos casos, se encontró una miscibilidad en agua comparativamente baja de las mezclas preparadas con ácido salicílico según la invención.

Una mezcla preferida según la invención es una que tiene un contenido de amoníaco de como máximo el 1 % en peso, preferentemente de como máximo el 0,5 % en peso, preferentemente de como máximo el 0,25 % en peso,

basado en la masa total de mezcla.

- 5 Una mezcla preferida de acuerdo con la invención tiene un contenido de nitrógeno total de como máximo el 4 % en peso, preferentemente de como máximo el 3,5 % en peso, preferentemente de como máximo el 3,0 % en peso, basado en la masa total de la mezcla. Esto se aplica en particular a las mezclas preferidas anteriormente que tienen un contenido de agua particularmente bajo (en particular: como máximo del 15 % en peso) y/o una viscosidad particularmente baja (en particular: a 20 °C, viscosidad de como máximo 300 mPas o incluso menor, ver arriba).
- 10 El contenido total de nitrógeno puede determinarse, por ejemplo, mediante análisis elemental o mediante el denominado procedimiento Kjeldahl (según la norma DIN 16916-02, punto 5.6.4), prefiriéndose el análisis elemental para determinar el contenido total de nitrógeno de una mezcla según la invención.
- Los contenidos totales de nitrógeno determinados en el contexto del presente texto se determinaron mediante análisis elemental por catálisis de combustión selectiva de CNS (CNS = carbono, nitrógeno, azufre), por lo que la combustión del tubo catalítica se llevó a cabo a 1140 °C y se separaron los gases extraños (instrumento: VARIO MAX SNC).
- 15 Una mezcla preferida según la invención es una mezcla cuyo contenido total de compuestos que tienen un peso molecular mayor de 5000 daltons (g/mol) es como máximo del 3 % en peso, preferentemente como máximo del 1 % en peso, determinado por cromatografía de permeación en gel de acuerdo con la norma DIN 55672-1 (febrero de 1995), donde los porcentajes en peso se refieren a la masa total de la mezcla.
- 20 Los pesos moleculares indicados a continuación se refieren a los pesos moleculares determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con la norma DIN 55672-1 (febrero de 1995), en donde la detección en el presente caso tiene lugar preferentemente con un detector UV a una longitud de onda de 235 nm.
- En una mezcla preferida según la invención, el contenido total de compuestos que tienen un peso molecular de más de 4000 daltons (g/mol) es como máximo del 3 % en peso, preferentemente como máximo del 1 % en peso.
- 25 En una mezcla preferida de acuerdo con la invención, el contenido total de compuestos que tienen un peso molecular mayor de 3000 daltons (g/mol) es como máximo del 5 % en peso, preferentemente como máximo del 2 % en peso.
- En una mezcla preferida según la invención, el componente (b-1) no comprende ningún compuesto que tenga un peso molecular mayor que 5000 daltons, más preferentemente ningún compuesto que tenga un peso molecular mayor que 4000 daltons.
- 30 En una mezcla preferida de acuerdo con la invención, el componente (b-1) comprende como máximo el 3 % en peso de compuestos con un peso molecular de más de 3000 daltons.
- En una mezcla preferida de acuerdo con la invención, el componente (b-1) comprende como máximo el 5 % en peso de compuestos con un peso molecular de más de 2000 daltons.
- 35 En una mezcla preferida según la invención, el peso molecular medio en peso M_w del componente (b-1) está en el intervalo de 200 a 600 g/mol, más preferentemente en el intervalo de 225 a 500 g/mol, con particular preferencia, en el intervalo de 250 a 450 g/mol, con máxima preferencia, en el intervalo de 300 a 425 g/mol.
- 40 En una mezcla preferida según la invención, la relación de peso molecular medio en peso M_w a peso molecular medio en número M_n del componente (b-1) está en el intervalo de 5:1 a 9:8, más preferentemente en el intervalo de 4:1 a 6:5, más preferentemente en el intervalo de 3:1 a 4:3, con particular preferencia, en el intervalo de 2:1 a 3:2.
- En una mezcla preferida según la invención, la relación del peso molecular medio en peso M_w al peso molecular medio en número M_n de los dos componentes (a) y (b-1) juntos está en el intervalo de 5:1 a 9:8, más preferentemente en el intervalo de 4:1 a 6:5, más preferentemente en el intervalo de 3:1 a 4:3, con particular preferencia, en el intervalo de 2:1 a 3:2.
- 45 La relación entre el peso promedio (peso molecular medio M_w) y el número promedio (peso molecular medio M_n) también se conoce como polidispersidad, que a menudo se da en los espectros GPC con D como la relación. La polidispersidad es una medida del ancho de una distribución de peso molecular. Cuanto más grande es D, más amplia es la distribución del peso molecular (un compuesto discreto tiene una polidispersidad de 1).
- 50 Se ha encontrado a este respecto que las mezclas de acuerdo con la invención, en las que el componente (b-1) o los dos componentes (a) y (b-1) juntos tienen una polidispersidad dada anteriormente como preferida o particularmente preferida, tienen resultados y efectos particularmente buenos en el sentido de la presente invención.

Las mezclas de acuerdo con la invención contienen uno o más promotores de adhesión seleccionados del grupo de los silanos.

Los silanos adecuados son, por ejemplo, aminosilanos, epoxisilanos, mercaptosilanos, hidroxisilanos y ureidosilanos, tales como gamma-hidroxipropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropil-metil-dietoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, 3-ureidopropiltriethoxisilano, gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)trimetoxisilano, N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxisilano.

Los gamma-aminopropilmetildietoxisilanos (N-aminopropilmetildietoxisilanos) se comercializan con los nombres comerciales Silan 1100, Silan 1101 y Silan 1102 (calidad técnica) y AMEO T y los gamma-aminopropiltriethoxisilanos (N-aminopropiltriethoxisilanos), con los nombres comerciales Dynasilan 1505 y 1506 (calidad técnica). También son adecuados los silanos disponibles con los nombres comerciales DAMO, DAMO-T y Dynasilan 1411.

Se lograron resultados particularmente buenos con mezclas de acuerdo con la invención que comprenden uno o más silanos, en particular uno o más silanos del grupo de N-aminopropilmetildietoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropilmetildietoxisilano y/o N-aminopropiltriethoxisilano, en la producción de moldes o núcleos de colada, en particular con N-aminopropilmetildietoxisilano y/o N-aminopropiltriethoxisilano.

Las mezclas según la invención pueden contener aditivos adicionales. Por lo tanto, pueden contener, por ejemplo, dioles o polioles alifáticos como moderadores de curado, lo que conduce a una disminución de la reactividad. La proporción de estos moderadores de curado en una mezcla de acuerdo con la invención no debería ser demasiado alta, ya que tales moderadores de curado pueden conducir a una reducción en la resistencia del molde de colada en el caso desfavorable. Por lo tanto, la proporción de moderadores de curado es preferentemente como máximo del 10 % en peso, preferentemente como máximo del 5 % en peso, basado en la masa total de la mezcla.

Una mezcla particularmente preferida según la invención comprende adicionalmente uno o más componentes adicionales seleccionados del grupo de

(f) los moderadores orgánicos de curado, preferentemente seleccionados del grupo de di-, tri- o polioles, preferentemente del grupo de glicoles que tienen de 2 a 12 átomos de C, preferentemente en una cantidad de como máximo el 10 % en peso, basado en la masa total de la mezcla,

(g) los solubilizantes orgánicos inertes, que preferentemente tienen 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente seleccionados del grupo de alcoholes R-OH, en donde R es un radical alquilo C₁-C₄, preferentemente etanol, preferentemente en una cantidad de como máximo el 10 % en peso, basado en la masa total de la mezcla,

(h) los productos de reacción de alcohol furfúrico y uno o más aldehídos que tienen 2 o más átomos de carbono, preferentemente productos de reacción de alcohol furfúrico y glioxal,

(j) los compuestos orgánicos que tienen uno o más grupos H₂N y/o uno o más grupos HN, preferentemente urea,

(k) los compuestos de fenol, preferentemente los compuestos de fenol que tienen de 6 a 25 átomos de carbono y/o uno, dos, tres o cuatro grupos hidroxilo directamente unidos a un anillo aromático, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en fenol, opcionalmente dihidroxibencenos de alquilo C₁-C₄ mono- o disustituidos, trihidroxibencenos, metilfenoles y bisfenoles, más preferentemente seleccionados del grupo que consiste en fenol, o-dihidroxibenceno, m-dihidroxibenceno, p-dihidroxibenceno, 5-metilresorcinol, 5-etilresorcinol, 2,5-dimetilresorcinol, 4,5-dimetilresorcinol, 1,2,3-trihidroxibenceno, 1,3,5-trihidroxibenceno, o-cresol, m-cresol, p-cresol y bisfenol A,

(m) alcohol bencílico,

(n) los aldehídos que tienen 2 o más átomos de carbono, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, acroleína, crotonaldehído, benzaldehído, salicilaldehído, cinamaldehído, glioxal y mezclas de estos aldehídos, preferentemente glioxal.

Los moderadores de curado orgánicos preferidos del componente (f) son glicoles que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, más preferentemente glicoles que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, particularmente preferido es el etilenglicol, es decir, monoetilenglicol.

La cantidad de etilenglicol es preferentemente como máximo del 10 % en peso, preferentemente como máximo del 5 % en peso, basado en la masa total de la mezcla según la invención.

Los aldehídos preferidos que forman productos de reacción con alcohol furfúrico de acuerdo con el componente

(h) de una mezcla de acuerdo con la invención son acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, acroleína, crotonaldehído, benzaldehído, salicilaldehído, cinamaldehído, glioxal y mezclas de estos aldehídos.

5 El aldehído preferido que tiene 2 o más átomos de carbono del componente (h) y/o el (los) componente (n) de una mezcla de acuerdo con la invención es el glioxal, ya que no solo está fácilmente disponible y es ventajoso desde un punto de vista económico, sino que también produce ventajas técnicas de una mezcla según la invención. Por ejemplo, incluso pequeñas cantidades de glioxal como componente (n) pero también productos de reacción de alcohol furfúrico y glioxal como componente (h) tienen una influencia positiva sobre la reactividad de una mezcla según la invención.

10 Si una mezcla de acuerdo con la invención comprende el componente (n), la cantidad total de componente (n) es preferentemente como máximo del 5 % en peso, preferentemente como máximo del 3 % en peso, basado en la masa total de la mezcla.

15 Los compuestos fenólicos preferidos del componente (k) de una mezcla según la invención son compuestos fenólicos que tienen de 6 a 25 átomos de carbono y uno, dos, tres o cuatro grupos hidroxilo unidos directamente a un anillo aromático. Otros compuestos de fenol preferidos se seleccionan del grupo que consiste en fenol, opcionalmente dihidroxibencenos de alquilo C₁-C₄ mono- o disustituidos, trihidroxibencenos, metilfenoles y bisfenoles, más preferentemente seleccionados del grupo que consiste en fenol, o-dihidroxibenceno, m-dihidroxibenceno (resorcinol), p-dihidroxibenceno, 5-metilresorcinol, 5-etilresorcinol, 2,5-dimetilresorcinol, 4,5-dimetilresorcinol, 1,2,3-trihidroxibenceno, 1,3,5-trihidroxibenceno, o-cresol, m-cresol, p-cresol y bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), en donde fenol, resorcinol y/o bisfenol A son, a su vez, particularmente preferidos.

20 El componente (k) comprende o consiste preferentemente en fenol, resorcinol y/o bisfenol A, ya que en particular estos fenoles libres tienen una alta afinidad por la reacción con formaldehído y reaccionan rápidamente con cualquier formaldehído todavía presente, por lo que la emisión, en particular de formaldehído, puede reducirse aún más, especialmente durante el proceso de curado.

25 El bisfenol A es particularmente ventajoso en este contexto ya que, debido a su esqueleto de difenilmetano, después del endurecimiento de una mezcla de acuerdo con la invención como componente de una mezcla de reacción de acuerdo con la invención, probablemente conduce a una mayor resistencia de los moldes y núcleos obtenidos. Además, se observa una mayor estabilidad térmica, en particular durante el proceso de fundición, por lo que se puede lograr un efecto positivo adicional con respecto a la emisión.

30 Una mezcla preferida según la invención puede comprender adicionalmente alcohol bencílico como componente (m), preferentemente en una cantidad de como máximo el 15 % en peso, basado en la masa total de la mezcla.

La adición de alcohol bencílico, que sirve principalmente como disolvente en una mezcla según la invención como componente (m), mejora aún más las propiedades deseadas de una mezcla según la invención.

35 La ventaja radica, entre otras cosas, en la muy buena compatibilidad con los otros componentes de una mezcla de acuerdo con la invención. También se halló que se produce una reducción de la viscosidad, es decir, también del valor de la viscosidad y más allá de ello, se mejora aún más la estabilidad de almacenamiento de una mezcla según la invención.

40 Para este propósito, cuando se usa alcohol bencílico en comparación con alcoholes inferiores (en particular 1-alcoholes que tienen 1 a 4 átomos de C, en particular metanol, etanol o isopropanol), el punto de inflamación de una mezcla de acuerdo con la invención aumenta y al mismo tiempo se reduce el olor. Además, con alcoholes inferiores, dependiendo de la cantidad usada, el curado en frío puede retrasarse indeseablemente de manera significativa, lo que se observa solo en menor medida en el alcohol bencílico.

Una mezcla preferida según la invención tiene un pH en el intervalo de 4 a 10 a 25 °C, preferentemente en el intervalo de 5 a 9,5.

45 Una mezcla según la invención tiene preferentemente un pH en el intervalo de 5 a 7 o en el intervalo de 8 a 9,5 a 25 °C.

Los valores de pH ajustados preferentemente de una mezcla de acuerdo con la invención, en cuyo caso se trata generalmente de una solución, dan como resultado una excelente estabilidad al almacenamiento.

50 Una mezcla preferida de acuerdo con la invención es una mezcla estable al almacenamiento, que preferentemente tiene una estabilidad de almacenamiento de al menos 3 meses a 20 °C, en donde durante el período de almacenamiento preferentemente

- el valor de viscosidad de la mezcla a 20 °C, medido de acuerdo con la norma DIN 53019-1: 2008-09, sube como máximo un 80 %, preferentemente como máximo un 70 %, preferentemente como máximo un 60 %, más preferentemente como máximo un 50 %, y por lo tanto preferentemente 300 mPas, preferentemente 250 mPas, más preferentemente 200 mPas, con particular preferencia no excede 150 mPas, y

ES 2 746 190 T3

- la fracción en peso del componente (a) disminuye como máximo en un 10 %, preferentemente como máximo en un 5 %, en función de la cantidad inicial de alcohol furfúrico monomérico al comienzo del período de almacenamiento.

Una mezcla preferida según la invención comprende o consiste en:

- 5 (a) alcohol furfúrico monomérico, en el que la cantidad de alcohol furfúrico monomérico es como máximo del 25 % en peso, preferentemente como máximo del 24,75 % en peso,
- (b) 40 % en peso o más de productos de reacción de formaldehído, que comprenden los productos de reacción
- 10 (b-1) 40 % en peso o más, preferentemente 45 % en peso o más de productos de reacción de alcohol furfúrico con formaldehído y opcionalmente componentes adicionales, preferentemente uno o más aldehídos adicionales, preferentemente glioxal, y
- (b-2) productos de reacción de formaldehído distintos del componente (b-1) con uno o más compuestos que no son alcohol furfúrico, siendo la cantidad de estos productos de reacción adicionales como máximo del 12 % en peso, preferentemente como máximo del 10 % en peso,
- 15 (c) agua, en donde la cantidad de agua es como máximo del 15 % en peso,
- (d) uno o más ácidos orgánicos que tienen un pKa en el intervalo de 2,75 a 6, preferentemente en el intervalo de 3 a 5, a 25 °C y/o sales de los mismos, preferentemente en una cantidad total del 0,75 al 5 % en peso,
- 20 (e) uno o más promotores de la adhesión del grupo de los silanos, preferentemente N-aminopropilmetildietoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropilmetildietoxisilano y/o N-aminopropiltrióxido de silano, preferentemente en una cantidad total de hasta un 3 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1 % en peso,
- (f) uno o más moderadores de curado orgánicos del grupo de glicoles que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente en una cantidad de como máximo el 10 % en peso,
- 25 (g) uno o más solubilizadores orgánicos inertes seleccionados del grupo de los alcoholes R-OH, donde R es un radical alquilo C₁-C₄, preferentemente etanol,
- (h) opcionalmente uno o más productos de reacción de alcohol furfúrico y uno o más aldehídos que tienen 2 o más átomos de carbono, preferentemente productos de reacción de alcohol furfúrico y glioxal,
- 30 (j) opcionalmente uno o más compuestos orgánicos que tienen uno o más grupos H₂N y/o uno o más grupos HN, preferentemente urea,
- (k) opcionalmente uno o más compuestos fenólicos, preferentemente compuestos fenólicos que tienen de 6 a 25 átomos de carbono y/o uno, dos, tres o cuatro grupos hidroxilo unidos directamente a un anillo aromático, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en fenol, opcionalmente dihidroxibencenos de alquilo C₁-C₄ mono- o disustituídos, trihidroxibencenos, metilfenoles y bisfenoles, más preferentemente seleccionados del grupo que consiste en fenol, o-dihidroxibenceno, m-dihidroxibenceno, p-dihidroxibenceno, 5-metilresorcinol, 5-etilresorcinol, 2,5-dimetilresorcinol, 4,5-dimetilresorcinol, 1,2,3-trihidroxibenceno, 1,3,5-trihidroxibenceno, o-cresol, m-cresol, p-cresol y bisfenol A,
- 35 (n) glioxal opcional,

y opcionalmente formaldehído libre en una cantidad de como máximo el 0,5 % en peso,

- 40 en donde los porcentajes en peso se basan en la masa total de la mezcla.

Una mezcla preferida adicional según la invención comprende o consiste en:

- (a) alcohol furfúrico monomérico, en el que la cantidad de alcohol furfúrico monomérico es como máximo del 24,75 % en peso, preferentemente como máximo del 24,60 % en peso,
- (b) 45 % o más en peso de productos de reacción de formaldehído, que comprenden los productos de reacción
- 45 (b-1) 45 % en peso o más, preferentemente 50 % en peso o más, de productos de reacción de alcohol furfúrico con formaldehído y opcionalmente componentes adicionales, preferentemente uno o más aldehídos adicionales, preferentemente glioxal, y
- (b-2) productos de reacción de formaldehído distintos del componente (b-1) con uno o más compuestos que no son alcohol furfúrico, siendo la cantidad de estos productos de reacción adicionales como máximo del 12 % en

peso, preferentemente como máximo del 10 % en peso,

(c) agua, en donde la cantidad de agua es como máximo del 15 % en peso, preferentemente en una cantidad del 5 al 15 % en peso,

5 (d) uno o más ácidos orgánicos que tienen un valor de pKa en el intervalo de 3 a 5 a 25 °C y/o sales de los mismos, preferentemente en una cantidad del 1 al 4 % en peso,

(e) uno o más promotores de la adhesión del grupo de silanos, preferentemente N-aminopropilmetildietoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropilmetildietoxisilano y/o N-aminopropiltriethoxisilano, preferentemente en una cantidad total del 0,1 al 1 % en peso,

10 (f) etilenglicol en una cantidad como máximo del 5 % en peso, preferentemente en una cantidad del 1 al 4 % en peso,

(g) etanol en una cantidad como máximo del 5 % en peso, preferentemente en una cantidad del 1 al 4,5 % en peso,

(h) opcionalmente uno o más productos de reacción de alcohol furfurílico y uno o más aldehídos que tienen 2 o más átomos de carbono, preferentemente productos de reacción de alcohol furfurílico y glioxal,

15 (n) glioxal opcional,

así como componente (j) o componente (k)

(j) uno o más compuestos orgánicos que tienen uno o más grupos H₂N y/o uno o más grupos HN, preferentemente urea,

20 (k) opcionalmente uno o más compuestos fenólicos, preferentemente compuestos fenólicos que tienen de 6 a 25 átomos de carbono y/o uno, dos, tres o cuatro grupos hidroxilo unidos directamente a un anillo aromático, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en fenol, opcionalmente dihidroxibencenos de alquilo C₁-C₄ mono- o disustituidos, trihidroxibencenos, metilfenoles y bisfenoles, más preferentemente seleccionados del grupo que consiste en fenol, o-dihidroxibenceno, m-dihidroxibenceno, p-dihidroxibenceno, 5-metilresorcinol, 5-etilresorcinol, 2,5-dimetilresorcinol, 4,5-dimetilresorcinol, 1,2,3-trihidroxibenceno, 1,3,5-trihidroxibenceno, o-cresol, m-cresol, p-cresol y bisfenol A,

25

así como opcionalmente formaldehído libre en una cantidad de como máximo el 0,5 % en peso,

en donde los porcentajes en peso se basan en la masa total de la mezcla.

Una mezcla particularmente preferida según la invención comprende o consiste en:

30 (a) alcohol furfurílico monomérico, en el que la cantidad de alcohol furfurílico monomérico es como máximo del 24,60 % en peso,

(b) 45 % o más en peso de productos de reacción de formaldehído, que comprenden los productos de reacción

35 (b-1) 45 % en peso o más, preferentemente 50 % en peso o más, de productos de reacción de alcohol furfurílico con formaldehído y opcionalmente componentes adicionales, preferentemente uno o más aldehídos adicionales, preferentemente glioxal, y

(b-2) productos de reacción de formaldehído distintos del componente (b-1) con uno o más compuestos que no son alcohol furfurílico, siendo la cantidad de estos productos de reacción adicionales como máximo del 12 % en peso, preferentemente como máximo del 10 % en peso,

40 (c) agua, en donde la cantidad de agua es como máximo del 15 % en peso, preferentemente en una cantidad del 7 al 14 % en peso,

(d) uno o más ácidos orgánicos que tienen un valor de pKa en el intervalo de 3 a 5 a 25 °C y/o sales de los mismos en una cantidad del 1 al 4 % en peso, en donde el ácido orgánico se selecciona del grupo que consiste en ácido benzoico, ácido láctico y ácido cítrico,

45 (e) N-aminopropilmetildietoxisilano y/o N-aminopropiltriethoxisilano, preferentemente en una cantidad total del 0,1 al 1 % en peso,

(f) etilenglicol en una cantidad como máximo del 5 % en peso, preferentemente en una cantidad del 1 al 4 % en peso,

(g) etanol en una cantidad como máximo del 5 % en peso, preferentemente en una cantidad del 1 al 4,5 %

en peso,

(h) opcionalmente uno o más productos de reacción de alcohol furfurílico y uno o más aldehídos que tienen 2 o más átomos de carbono, preferentemente productos de reacción de alcohol furfurílico y glioxal,

(n) glioxal opcional,

5 y componente (j) o componente (k)

(J) urea,

(k) fenol, resorcinol y/o bisfenol A,

así como opcionalmente formaldehído libre en una cantidad de como máximo el 0,5 % en peso,

en donde los porcentajes en peso se basan en la masa total de la mezcla.

10 La invención se refiere, además, a una mezcla de reacción que comprende

(i) una mezcla de acuerdo con la invención, preferentemente en una de las realizaciones caracterizadas como preferidas,

(ii) un ácido en el que el ácido tiene un valor de pKa de menos de 2 a 25 °C, preferentemente de menos de 1,5, preferentemente de menos de 1.

15 En este caso, la mezcla de reacción tiene preferentemente un contenido de formaldehído libre de como máximo el 0,4 % en peso, estando basados los porcentajes en peso en la masa total de la mezcla de reacción menos la masa total de sustancias granulares refractarias en la mezcla de reacción.

20 El componente (ii) también se llama endurecedor ácido. El endurecedor ácido permite el curado de una mezcla según la invención a bajas temperaturas, normalmente a temperatura ambiente. La cantidad de componente (ii) usada se mide preferentemente de modo tal que resulta un endurecimiento de la mezcla según la invención ya a bajas temperaturas, normalmente a temperatura ambiente, en particular a 25 °C.

Preferentemente, la cantidad total de ácido usada con un pKa de menos de 2 a 25 °C se mide de modo tal que el pH de la mezcla de reacción resultante sea menor que 3, preferentemente incluso menor que 1. El endurecedor ácido provoca ventajosamente un curado de la mezcla según la invención ya a 25 °C.

25 El componente (ii) de una mezcla de reacción según la invención comprende preferentemente o consiste preferentemente en ácidos sulfónicos orgánicos. Además de los ácidos sulfónicos aromáticos, como ácido bencensulfónico, ácidos toluensulfónicos, ácidos xilensulfónicos o ácido cumensulfónico [ácido 2(o 4)-(isopropil)-bencensulfónico], también se prefieren ácido metansulfónico y ácido etansulfónico. Los ácidos sulfónicos orgánicos están fácilmente disponibles y tienen una resistencia ácida suficientemente alta para lograr el curado deseado de una mezcla de acuerdo con la invención en el procedimiento sin horneado. En el contexto de la presente invención, los mejores resultados se lograron con ácido p-toluensulfónico.

30 Según la invención, se da preferencia a una mezcla de reacción en la que el ácido del componente (ii) se selecciona del grupo de ácidos orgánicos, preferentemente ácidos sulfónicos orgánicos, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en ácido bencensulfónico, ácidos toluensulfónicos, ácidos xilensulfónicos, ácido cumensulfónico [ácido 2(o 4)-(isopropil)-bencensulfónico] y ácido metansulfónico, particularmente preferido es el ácido p-toluensulfónico.

35 Preferentemente, la mezcla de reacción no comprende (i) ningún ácido sulfúrico o (ii) ácido sulfúrico en una cantidad de como máximo el 1 % en peso, preferentemente como máximo el 0,5 % en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en la masa total de la mezcla de reacción menos la masa total de sustancias granulares refractarias (opcionales) en la mezcla de reacción. Preferentemente, la mezcla de reacción no comprende ácido fosfórico ni ácido clorhídrico; más preferentemente, la mezcla de reacción según la invención no comprende ácidos minerales en absoluto. En el caso del ácido sulfúrico, la fuerza del ácido es en algunos casos problemática. La experiencia ha demostrado que los aglutinantes que se curan solo con ácido sulfúrico, muestran una red de polímeros generada "espontáneamente" con inevitablemente más defectos. Además, el mayor contenido de azufre debido a la sustancia provoca una desulfuración masiva de la arena del circuito. Tal desulfuración masiva produce defectos estructurales y de colada y también huele extremadamente desagradable (mal olor). Se ha encontrado que el azufre del ácido sulfúrico se reduce durante el proceso a compuestos que contienen azufre que permanecen en el ciclo de arena de moldeo.

40 Los ácidos sulfónicos aromáticos, por otro lado, se mezclan muy bien con resina (tienen buena compatibilidad de fase). El endurecimiento continuo es más ordenado, más homogéneo, más completo y también mejor controlable en comparación con el ácido sulfúrico. Además, parte del azufre unido orgánicamente se evapora del material de moldeo durante el proceso de fundición como SO₂. Como resultado, se observa una menor desulfuración. En el

manejo, los ácidos sulfónicos menos corrosivos también son positivos en comparación con el ácido sulfúrico (la vida útil de las herramientas se ve influenciada positivamente).

5 En una mezcla de reacción de acuerdo con la invención, se da preferencia al uso de ácido que tiene un pKa de menos de 2 a 25 °C en una cantidad total en el intervalo del 10 al 80 % en peso, preferentemente del 15 al 70 % en peso, preferentemente del 20 al 60 % en peso, con particular preferencia, del 25 al 50 % en peso, cada uno basado en la masa total de formaldehído y los componentes (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (j), (k) y (n) la mezcla según la invención (componente (i)).

10 La cantidad total de ácido o ácidos que tienen un pKa de menos de 2 a 25 °C en una mezcla de reacción según la invención está preferentemente en el intervalo del 9 al 45 % en peso, preferentemente del 13 al 41 % en peso, preferentemente del 16 al 38 % en peso, con particular preferencia, del 20 al 33 % en peso, basado en la masa total de la mezcla de reacción de acuerdo con la invención menos la masa total de cualquier material granular refractario existente.

Según la invención, se da preferencia a una mezcla de reacción que comprende adicionalmente

15 (iii) uno o más materiales granulares refractarios, preferentemente arena, preferentemente en una cantidad del 80 % en peso o más, preferentemente del 95 % en peso o más, basado en el peso total de la mezcla de reacción.

Si una mezcla de reacción según la invención comprende, además de una mezcla según la invención (componente (i)), un endurecedor ácido (componente (ii)) y una sustancia granular refractaria (componente (iii)), está presente una mezcla de material de moldeo.

20 Se da preferencia a las mezclas de reacción de acuerdo con la invención que no comprenden dióxido de azufre o no contienen peróxido (en particular peróxido de metiletilcetona), preferentemente aquellos que no comprenden ni dióxido de azufre ni un peróxido (en particular peróxido de metiletilcetona).

25 Las materias primas de molde refractario, que se solidificaron usando una mezcla de reacción de acuerdo con la invención en el procedimiento sin horneado, se pueden procesar muy bien nuevamente. Esto rige especialmente para la arena.

Una mezcla de reacción según la invención comprende preferentemente arena, preferentemente con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,063 a 2 mm, preferentemente con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 a 1 mm.

30 Una mezcla de reacción de la presente invención comprende preferentemente el 80 % en peso o más del componente (iii), preferentemente el 95 % en peso o más, basado en el peso total de la mezcla de reacción (es decir, la mezcla de material de moldeo).

El componente (iii) preferentemente comprende o consiste en arena, preferentemente arena de silicato de aluminio, arena de feldespato y/o arena de cuarzo. El componente (iii) comprende, con particular preferencia, arena de cuarzo, más preferentemente el componente (iii) se compone de arena de cuarzo.

35 La invención se refiere, además, a un proceso para la preparación de una mezcla de acuerdo con la invención, preferentemente en una de las realizaciones caracterizadas como preferidas o particularmente preferidas, con la siguiente etapa:

40 (S-1) hacer reaccionar alcohol furfurílico con formaldehído y opcionalmente otros componentes en presencia de uno o más ácidos orgánicos que tienen un valor de pKa mayor o igual a 2,5, preferentemente en el intervalo de 2,75 a 6, preferentemente en el intervalo de 3 a 5, a 25 °C y/o sus sales,

en donde la relación molar de la cantidad total de alcohol furfurílico usada a la cantidad total de formaldehído usada es mayor o igual a 1, preferentemente en el intervalo de 5:1 a 1,1:1, preferentemente en el intervalo de 3:1 a 1,25:1, más preferentemente en el intervalo de 2:1 a 3:2.

45 El formaldehído puede usarse tanto en forma monomérica, por ejemplo, en forma de una solución de formalina, como en forma de sus polímeros, tales como trioxano o paraformaldehído, prefiriéndose el uso de paraformaldehído según la invención.

Además del formaldehído, también se pueden usar otros aldehídos. Aldehídos adecuados son, por ejemplo, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, acroleína, crotonaldehído, benzaldehído, salicilaldehído, cinamaldehído, glioxal y mezclas de estos aldehídos.

50 Los ácidos orgánicos particularmente preferidos que tienen un valor de pKa en el intervalo de 3 a 5 a 25 °C se seleccionan del grupo que consiste en ácido benzoico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido ftálico, ácido 2,4-dihidroxibenzoico y ácido salicílico, en donde son más preferidos ácido benzoico, ácido láctico y ácido cítrico, el más preferido es el ácido benzoico.

En este caso, preferentemente en la etapa (S-1), se ajusta un pH en el intervalo de 2,8 a 5, preferentemente en el intervalo de 3,5 a 4,5, cada uno medido a 20 °C.

En un procedimiento preferido según la invención, la etapa (S-1) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 90 a 160 °C, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C.

5 Un procedimiento preferido según la invención comprende las siguientes etapas adicionales:

(S-2) templar la (primera) mezcla de reacción resultante de la etapa (S-1) a una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C, preferentemente en el intervalo de 50 a 80 °C,

(S-3) si es apropiado, ajustar el pH deseado con una base inorgánica, preferentemente con un hidróxido de metal alcalino, preferentemente NaOH y/o KOH,

10 (S-4) añadir uno o más compuestos que pueden reaccionar con cualquier formaldehído restante (o añadir uno o más compuestos para la reacción con formaldehído opcionalmente todavía presente), en donde estos compuestos se seleccionan preferentemente del grupo de compuestos orgánicos que tienen un o más grupos H₂N y/o HN y/o el grupo de compuestos fenólicos,

15 (S-5) templar la mezcla de reacción resultante de las etapas anteriores a una temperatura en el intervalo de 10 a 50 °C, preferentemente en el intervalo de 15 a 40 °C,

(S-6) opcionalmente añadir ingredientes adicionales, preferentemente uno, varios o todos los ingredientes (e), (f), (g), (h), (j), (k), (m) y (n) como se definió anteriormente para una mezcla de acuerdo con la invención, preferentemente en una de las realizaciones caracterizadas como preferidas.

20 En un proceso preferido de acuerdo con la invención, la cantidad total de alcohol furfurílico usada es al menos del 50 % en peso, preferentemente al menos del 55 % en peso, y preferentemente está en el intervalo del 60 al 75 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 62 al 72 % en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en la masa total de la mezcla resultante de acuerdo con la invención.

25 Una mezcla preferida de acuerdo con la invención (como se definió con anterioridad), preferentemente en una de las realizaciones preferidas, es una mezcla preparable por medio de un procedimiento de acuerdo con la invención, preferentemente en una de las realizaciones caracterizadas como preferidas.

La invención también se refiere a un procedimiento para producir un molde de colada o un núcleo, preferentemente un molde de colada sin horneado o un núcleo sin horneado para la producción de cuerpos metálicos, que comprende la etapa:

30 - curado, preferentemente curado catalizado con ácido, de una mezcla de acuerdo con la invención, preferentemente en una de las realizaciones caracterizadas como preferidas,

o

- curado de una mezcla de reacción según la invención, preferentemente en una de las realizaciones caracterizadas como preferidas,

35 en donde el curado se lleva a cabo preferentemente a una temperatura inferior a 60 °C, preferentemente en el intervalo de 0 a 50 °C, más preferentemente en el intervalo de 10 a 40 °C, con particular preferencia, en el intervalo de 15 a 30 °C.

40 En una realización preferida para llevar a cabo el procedimiento sin horneado, el material de moldeo de base refractario según la invención (componente (iii) de una mezcla de reacción según la invención) se reviste primero con el endurecedor ácido (componente (ii) de una mezcla de reacción según la invención). Posteriormente, se agrega el aglutinante (es decir, una mezcla de acuerdo con la invención; componente (i) de una mezcla de reacción de acuerdo con la invención) y se distribuye uniformemente mezclando sobre los granos de catalizador del material de moldeo de base refractario ya recubiertos con el catalizador. La mezcla de material de moldeo puede conformarse en un cuerpo moldeado. Dado que el aglutinante y el endurecedor ácido se distribuyen uniformemente en la mezcla de material de moldeo, el curado es en gran medida uniforme incluso en caso de
45 cuerpos moldeados grandes.

En un proceso preferido según la invención, el curado se lleva a cabo preferentemente en ausencia de dióxido de azufre. Para curar una mezcla según la invención, se prepara preferentemente una mezcla de reacción según la invención que luego se endurece sin más preámbulos. A este respecto, las observaciones sobre la mezcla de reacción según la invención se aplican correspondientemente al procedimiento según la invención.

50 En el procedimiento según la invención para la producción de núcleos y moldes para la industria de la fundición, se usa preferentemente una mezcla de material de moldeo que es particularmente adecuada para la producción de grandes moldes y núcleos de colada, en donde estos moldes y núcleos de colada exhiben una emisión

reducida de compuestos defectuosos durante la fundición.

La invención también se refiere a un molde de colada o un núcleo para producir cuerpos metálicos, obtenible por curado de una mezcla de reacción de acuerdo con la invención, preferentemente en una de las realizaciones caracterizadas como preferidas.

- 5 En otro aspecto, la invención se refiere al uso de una mezcla de acuerdo con la invención, preferentemente en una de las realizaciones caracterizadas como preferidas, como aglutinante de curado en frío, preferentemente como aglutinante sin hornear en la fundición, en particular en la producción de cuerpos metálicos mediante un proceso de colada, en el que el curado del aglutinante se lleva a cabo preferentemente sin el uso de dióxido de azufre gaseoso.
- 10 En otro aspecto, la invención se refiere al uso de una mezcla según la invención o de una mezcla de reacción según la invención, preferentemente en una de las realizaciones caracterizadas como preferidas, en un procedimiento sin horneado para producir cuerpos metálicos, preferentemente en un procedimiento sin horneado, en el que no se usa dióxido de azufre gaseoso para el curado, preferentemente en un procedimiento sin horneado sin la etapa de gasificación.
- 15 La invención se refiere, además, a un kit que comprende
- como primer componente, una mezcla de acuerdo con la invención, preferentemente en una de las realizaciones caracterizadas como preferidas,
 - como segundo componente, una solución acuosa de un ácido, en donde el ácido tiene un valor de pKa de menos de 2 a 25 °C.
- 20 La invención se explicará con más detalle a continuación haciendo referencia a los ejemplos.

Ejemplos

A menos que se indique lo contrario, todas las cifras son en peso. Abreviaturas usadas: FA = alcohol furfúrico, BI = índice de evaluación.

- 25 La Tabla 1 a continuación compara los parámetros químicos y físicos de las resinas. Los valores dados corresponden a valores promedio que son típicos para el correspondiente aglutinante.

Los aglutinantes sin hornear de la invención designados "KH-Ref1" y "KH-Ref2" son productos disponibles en comercios.

Tabla 1:

	KH-Ref1 (no según la invención)	KH-Y (según la invención)	KH-Ref2 (no según la invención)
Cantidad total de FA usado	87 % en peso	67 % en peso	75 % en peso
Contenido de FA monomérico	87 % en peso	24,5 % en peso	63 % en peso
Contenido total de nitrógeno	1,05 % en peso	2,85 % en peso	3,5 % en peso
Contenido de agua	10 % en peso	11 % en peso	10 % en peso
Formaldehído libre	0,15 % en peso	0,15 % en peso	0,06 % en peso
Densidad a 20 °C	1,130 g/cm ³	1,185 g/cm ³	1,160 g/cm ³
Viscosidad din. a 20 °C	10 mPa*s	65 mPa*s	20 mPa*s
Aspecto	marrón claro, turbio	marrón oscuro, transparente	marrón oscuro, transparente

- 30 El aglutinante sin hornear KH-Ref2, que también se investigó con fines comparativos, tenía la siguiente composición:

Resina fría TN-X	56,0 % en peso
Contenido de FA monomérico	41,3 % en peso
Agua	2,5 % en peso
N-Aminopropilmetildietoxisilano	0,2 % en peso

Estos ingredientes del aglutinante sin hornear KH-Ref2 se añadieron a un reactor con agitación y los ingredientes se mezclaron durante 15 minutos.

Producción de resina fría TN-X:

- 5 Alcohol furfúrico (60,30 % en peso), paraformaldehído al 91 % (15,88 % en peso), ácido fórmico al 85 % (0,60 % en peso), urea (12,59 % en peso), agua (3,56 % en peso), etanol (4,95 % en peso), amoníaco al 25 % en agua (2,12 % en peso).

10 A lo largo de todo el procedimiento, el contenido del reactor se agita. Se introducen 489,9 kg de alcohol furfúrico, 63,0 kg de urea, 158,8 kg de paraformaldehído al 91 %, 35,6 kg de agua y 49,5 kg de etanol en un reactor y se mezclan a fondo. Posteriormente, se añaden 4,8 kg de ácido fórmico al 85 % y la mezcla resultante se calienta a 90 °C. A intervalos de aproximadamente 30 minutos, se añaden 62,9 kg adicionales de urea a 90 °C en porciones. Luego esta mezcla de reacción se enfría un poco y se añaden 113,1 kg de alcohol furfúrico. Después de un enfriamiento adicional a 50 °C, finalmente se ajusta un pH en el intervalo de 8,1 a 8,8 agregando amoníaco al 25 % en agua. El producto así obtenido se denomina en el presente documento como mezcla TN-X no según la invención.

15 Datos de la resina fría TN-X: contenido de agua: 13,5 % en peso, contenido total de nitrógeno: 6,2 % en peso, contenido de formaldehído: 0,1 % en peso, viscosidad a 20 °C: 95 mPas.

Preparación del aglomerante sin hornear KH-Y según la invención:

- 20 Alcohol furfúrico (66,98 % en peso), paraformaldehído al 91 % (12,38 % en peso), ácido benzoico (1,56 % en peso), urea (6,07 % en peso), agua (6,94 % en peso), etanol (2,98 % en peso), monoetilenglicol (1,99 % en peso), N-aminopropiltrióxido de silano (Dynasilan 1506) (0,40 % en peso), lejía de sosa al 33 % en agua (0,70 % en peso).

25 A lo largo de todo el procedimiento, el contenido del reactor se agita. En un reactor, se mezclan intensamente 223,2 kg de alcohol furfúrico y 5,2 kg de ácido benzoico (valor de pH: 3,7-4,2) y luego se añaden 123,8 kg de paraformaldehído. La mezcla se calienta luego a 100 hasta 110 °C en 30-60 minutos y se mantiene esta temperatura durante 60 minutos. A esta temperatura, se añaden dos porciones adicionales de alcohol furfúrico y ácido benzoico a la mezcla de reacción a intervalos. Posteriormente, la temperatura se aumenta a aproximadamente 135 °C y la mezcla de reacción se calienta a reflujo (duración: 3 a 5 horas, la temperatura de reflujo cae lenta y continuamente a alrededor de 125 °C). Luego, la mezcla de reacción resultante se enfría rápidamente, se añaden 60,7 kg de urea y se enfría más. A una temperatura de 60 °C, se agregan 4,0 kg de solución de hidróxido de sodio (33 % en agua), ajustando un valor pH en el intervalo de 5,5-6,0 (medido a 20 °C). Después de enfriar más la mezcla de reacción a aproximadamente 30 °C, se añaden y mezclan 69,4 kg de agua, 29,8 kg de etanol y 19,9 kg de monoetilenglicol y 4,0 kg de Dynasilan 1506. Opcionalmente, el valor del pH de la mezcla de reacción finalmente se ajusta a 5,5-6,5 con un máximo de 3,0 kg de lejía de sosa (33 % en agua). El producto así obtenido se denomina aquí como mezcla KH-Y según la invención.

Resistencia a la flexión y comportamiento de fraguado

Los valores respectivos de resistencia a la flexión se determinaron de acuerdo con la ficha informativa VDG P 72 (octubre de 1999) ("Ensayo de materiales moldeados en húmedo, curados en frío y adheridos con aditivo endurecedor").

- 40 La preparación de la mezcla de material de moldeo se realizó en un mezclador de laboratorio (BOSCH). Para este propósito, en cada caso, las partes en peso del endurecedor ácido especificado en la Tabla 2 se agregaron a 100 partes en peso de arena de cuarzo H32 (Quarzwerke Frechen) y se mezclaron durante 30 segundos. Posteriormente, las partes en peso del aglutinante indicadas en la Tabla 2 se añadieron y se mezclaron durante otros 45 segundos. La mezcla resultante se preparó a temperatura ambiente (18-22 °C) y una humedad relativa (RLF) del 20-55 %. La temperatura de la arena era de 18 a 22 °C.

Posteriormente, la mezcla de material de moldeo se introdujo manualmente en el molde de barras de prueba y se compactó con una placa manual.

Las barras de prueba cuboides de 220 mm x 22,36 mm x 22,36 mm, conocidas como barras de prueba de Georg

Fischer, se produjeron como muestras de prueba.

5 Para determinar el tiempo de endurecimiento, la mezcla de material de moldeo en un molde (copa), de 80 mm de altura y 80 mm de diámetro, se compacta con una placa manual. La superficie se verifica a intervalos regulares con un clavo de prueba. Si el clavo de prueba ya no penetra en la superficie del núcleo, se da el tiempo de curado.

Para determinar el tiempo de procesamiento y de curado de la mezcla de material de moldeo, se observó el comportamiento de fraguado con un probador de acuerdo con la ficha informativa VDG P 72 usando una barra de prueba de Georg Fischer.

10 Los respectivos valores de resistencia a la flexión se determinaron de acuerdo con la ficha informativa VDG P 72 mencionada anteriormente. Para determinar las resistencias a la flexión, las barras de prueba se colocaron en un probador de resistencia Georg-Fischer equipado con un dispositivo de flexión de tres puntos (DISA-Industrie AG, Schaffhausen, Suiza) y se midió la fuerza, lo que resultó en la rotura de las barras de prueba.

15 Las resistencias a la flexión se determinaron después de una hora, después de dos horas, después de cuatro horas y después de 24 h tras la preparación de la mezcla de material de prueba (almacenamiento de los núcleos después del desmolde, cada uno a temperatura ambiente 18-22 °C, RLF 20-55 %).

Se llevaron a cabo experimentos con el aglutinante sin hornear KH-Ref2 (no según la invención) y dos series de experimentos con el aglutinante sin hornear KH-Y (según la invención), cada uno con dos partes en peso diferentes.

20 Los resultados de la prueba de resistencia respectiva se resumen en la Tabla 2 (Tablas 2a y 2b) como la media de dos mediciones.

25 En la primera serie de experimentos, se procesó en cada caso por separado 1 parte en peso (correspondiente al 1 % en peso, basado en la cantidad de arena usada) de aglutinante sin hornear KH-Ref2 (no según la invención) y KH-Y (según la invención) con 0,5 partes en peso de una solución al 65 % en peso de ácido p-toluensulfónico en agua (correspondiente a 0,325 partes en peso de ácido p-toluensulfónico) para formar una mezcla de material de moldeo.

30 En la segunda serie de experimentos, se procesó en cada caso por separado 1 parte en peso (correspondiente al 1 % en peso, basado en la cantidad de arena usada) de aglutinante sin hornear KH-Ref2 (no según la invención) y KH-Y (según la invención) con 0,4 partes en peso de una solución al 65 % en peso de ácido p-toluensulfónico en agua (correspondiente a 0,26 partes en peso de ácido p-toluensulfónico) para formar una mezcla de material de moldeo.

Abreviaturas usadas:

VE = tiempo de procesamiento en minutos

AH = tiempo de curado en minutos (100 g)

DU = tiempo de curado en minutos

35 VISC = viscosidad en mPas a 20 °C

BF1, BF2, BF4, BF24 = resistencia a la flexión después de 1, 2, 4 o 24 horas (datos en N/cm²)

Tabla 2a: Comportamiento de fraguado y resistencia a la flexión cuando se usan 0.325 partes en peso del endurecedor ácido p-toluensulfónico

Aglutinante	VE	AH	DU	BF1	BF2	BF4	BF24
KH-Ref2	16	24	42	180	400	430	500
KH-Y	15	23	41	160	350	450	570

40

ES 2 746 190 T3

Tabla 2b: Comportamiento de fraguado y resistencias a la flexión cuando se usan 0,26 partes en peso del endurecedor ácido p-toluensulfónico

Aglutinante	VE	AH	DU	BF1	BF2	BF4	BF24
KH-Ref2	25	35	63	140	335	360	460
KH-Y	24	33	68	85	310	335	435

Mediciones de emisiones durante el mezclado, llenado y la compactación y resultado de la fundición

5 Las mezclas de material de moldeo descritas en la Tabla 3 se procesaron en moldes de colada y se realizó una colada de hierro o acero con ambos moldes de colada. Las emisiones contaminantes medidas durante la mezcla, el llenado y la compresión se muestran en la Tabla 4. El resultado de la colada fue perfecto en ambos casos.

Tabla 3: Composición de mezclas de materiales de moldeo

	Mezcla de material de moldeo 1 (no según la invención)	Mezcla de material de moldeo 2 (según la invención)
Regenerado sin hornear	100 partes en peso	100 partes en peso
Ácido p-toluensulfónico (65 % en agua)	0,3 partes en peso	0,3 partes en peso
KH-Y (según la invención)		1,0 partes en peso
KH-Ref1 (no según la invención)	1,0 partes en peso	

Tabla 4: Resultados de la medición de emisiones contaminantes durante la mezcla, el llenado y la compresión

	Mezcla de material de moldeo 1 (no según la invención)	Mezcla de material de moldeo 2 (según la invención)
Alcohol furfurílico	33,00 mg/m ³	10,77 mg/m ³
Formaldehído	0,222 mg/m ³	0,049 mg/m ³
BI AGW	0,822	0,325
BI Otros	0,628	0,160
BI Total	1,450	0,485

10 Los valores de AGW subyacentes fueron los valores límite del lugar de trabajo de acuerdo con la Norma Técnica para Sustancias Peligrosas (TRGS) 900, edición de enero de 2006 a partir de junio de 2010 y TRGS 402, edición de enero de 2010, a menos que la TRGS 900 haya publicado los valores límite correspondientes.

15 Los índices de evaluación BI AGW se determinaron de conformidad con la TRGS 402, punto 5.2. Los índices de evaluación BI Otros se determinaron de acuerdo con la TRGS 402, punto 5.3. Se basó en la TRGS 402 en la edición de enero de 2010.

BI total = BI AGW + BI Otros. Este índice no debe exceder el límite de 1.

Las mezclas según la invención permiten el cumplimiento del valor límite BI Total.

Estudios sobre la estabilidad de almacenamiento

20 La estabilidad de almacenamiento se mantuvo durante un período de 6 meses a una temperatura constante de 20-22 °C y se examinó a intervalos mensuales. Para este propósito, se midió la viscosidad de la resina fría KHY de acuerdo con la invención y se determinaron las propiedades de aplicación de una mezcla de material de moldeo correspondiente (como se describió anteriormente).

Para una mayor investigación de las propiedades de aplicación, primero se preparó una mezcla de material de

moldeo. En primer lugar, se añadieron 0,5 partes en peso de una solución al 65 % en peso de ácido p-toluensulfónico en agua a 100 partes en peso de arena de cuarzo H32 (Quarzwerke Frechen) y se mezclaron durante 30 segundos. Posteriormente, se añadió 1 parte en peso de aglutinante KH-Y y se mezcló durante otros 45 segundos. La mezcla de material de moldeo resultante se preparó a temperatura ambiente (20-22 °C) y una humedad relativa (HR) del 40-55 %. La temperatura de la arena era de 20-22 °C.

Tabla 5: Mediciones de la estabilidad al almacenamiento de la resina fría KH-Y según la invención

Periodo de almacenamiento	VISC	VE	AH	BF1	BF2	BF4	BF24
0 meses	52	15	22	105	345	435	460
1 mes	60	10	14	210	420	540	495
2 meses	67	12	16	140	325	460	550
3 meses	69	14	19	125	295	490	500
4 meses	71	13	18	120	380	480	520
5 meses	99	11	16	100	290	430	430
6 meses	109	13	18	150	255	410	435

Tabla 6: Parámetros químicos y físicos del aglomerante sin hornear KH-Y2 según la invención

	KH-Y2 (según la invención)
Cantidad total de FA usado	70,18 % en peso
Contenido de FA monomérico	24,1 % en peso
Contenido total de nitrógeno	0,75 % en peso
Contenido de agua	10,5 % en peso
Formaldehído libre	0,2 % en peso
Densidad a 20 °C	1,185 g/cm ³
Viscosidad din. a 20 °C	70 mPa*s
Aspecto	marrón oscuro, transparente

10 La mezcla según la invención KH-Y2 tiene un contenido total de nitrógeno muy bajo, por lo que este aglutinante sin hornear de la invención es particularmente adecuado para fundición de hierro y acero, en particular para fundición de acero inoxidable.

Preparación del aglutinante sin hornear KH-Y2 según la invención:

15 Alcohol furfurílico (70,18 % en peso), paraformaldehído al 91 % (12,03 % en peso), ácido benzoico (1,64 % en peso), bisfenol A (2,75 % en peso), urea (1,72 % en peso), agua (5,14 % en peso), etanol (3,12 % en peso), monoetilenglicol (1,00 % en peso), N-aminopropiltriethoxisilano (Dynasilan 1505) (0,40 % en peso), lejía de potasio al 45 % en agua (2,02 % en peso).

A lo largo de todo el procedimiento, el contenido del reactor se agita. En un reactor, se mezclan intensamente 234,0 kg de alcohol furfurílico y 5,5 kg de ácido benzoico (valor del pH: 3,7-4,2) y luego se añaden 120,3 kg de paraformaldehído. La mezcla se calienta luego a 100-110 °C en el transcurso de 30-60 minutos, y esta temperatura se mantiene durante 60 minutos. A esta temperatura, se añaden dos porciones adicionales de alcohol furfurílico y ácido benzoico a la mezcla de reacción a intervalos. Posteriormente, la temperatura se aumenta a aproximadamente 135 °C y la mezcla de reacción se calienta a reflujo (duración: 3 a 5 horas, la temperatura de reflujo cae lenta y continuamente a alrededor de 125 °C). Luego, la mezcla de reacción resultante se enfría ligeramente, se añaden 27,50 kg de bisfenol A y se enfría más. A una temperatura de 80 °C, se añaden 20,2 kg de lejía de potasio (45 % en agua) y se agita durante aproximadamente una hora adicional. Después de enfriar más la mezcla de reacción a aproximadamente 60 °C, se añaden 31,2 kg de etanol y 17,2 kg de urea.

Después de enfriar adicionalmente la mezcla de reacción a aproximadamente 35 °C, se añaden 51,4 kg de agua, 10,0 kg de monoetilenglicol y 4,0 kg de Dynasilan 1505 al final y se mezclan. El producto así obtenido se denomina en el presente documento la mezcla KH-Y2 según la invención.

5 De manera análoga a la primera serie de experimentos mencionada anteriormente, se procesó correspondientemente 1 parte en peso (correspondiente al 1 % en peso, basado en la cantidad de arena usada) del nuevo aglutinante sin hornear KH-Y2 con 0,5 partes en peso del 65 % en peso de solución de ácido p-toluensulfónico en agua (correspondiente a 0,325 partes en peso de ácido p-toluensulfónico) para formar una mezcla de material de moldeo.

10 Con esta mezcla de material de moldeo, las resistencias a la flexión y el comportamiento de fraguado se determinaron de manera correspondiente en las condiciones de prueba descritas anteriormente y de acuerdo con las realizaciones anteriores.

Tabla 6a: Comportamiento de fraguado y resistencias a la flexión de la mezcla KH-Y2 según la invención usando 0,325 partes en peso del endurecedor ácido, ácido p-toluensulfónico

Aglutinante	VE	AH	DU	BF1	BF2	BF4	BF24
KH-Y2	9	15	41	165	320	380	525

15

REIVINDICACIONES

1. Mezcla para usar como aglutinante en el procedimiento sin horneado, que comprende

(a) alcohol furfurílico monomérico, en el que la cantidad de alcohol furfurílico monomérico es como máximo del 25 % en peso,

5 (b) 40 % en peso o más de productos de reacción de formaldehído, en donde los productos de reacción comprenden

(b-1) productos de reacción de formaldehído con alcohol furfurílico y opcionalmente componentes adicionales, y

10 (b-2) opcionalmente productos de reacción de formaldehído con uno o más compuestos que no son alcohol furfurílico,

(c) agua, siendo la cantidad de agua como máximo del 20 % en peso,

(d) uno o más ácidos orgánicos que tienen un valor de pKa mayor o igual a 2,5, preferentemente en el intervalo de 2,75 a 6, preferentemente en el intervalo de 3 a 5, a 25 °C y/o sales de los mismos,

15 (e) uno o más promotores de la adhesión seleccionados del grupo de silanos, preferentemente N-aminopropilmetildietoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropilmetildietoxisilano y/o N-aminopropiltrióxido de silano en una cantidad total del 0,1 al 3 % en peso,

en donde la mezcla tiene un contenido de formaldehído libre de como máximo el 0,5 % en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en la masa total de la mezcla.

2. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende

20 (a) alcohol furfurílico monomérico, en donde la cantidad de alcohol furfurílico es como máximo del 24,75 % en peso, preferentemente como máximo del 24,60 % en peso, y/o

(c) agua, en donde la cantidad de agua es como máximo del 15 % en peso,

en donde los porcentajes en peso se basan en la masa total de la mezcla.

25 3. Mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que la cantidad del componente (b) es del 45 % en peso o más, preferentemente del 50 % en peso o más, estando los porcentajes en peso basados en la masa total de la mezcla.

4. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (b) comprende o consiste en

30 (b-1) el 40 % en peso o más, preferentemente el 45 % en peso o más, preferentemente el 50 % en peso o más de productos de reacción de alcohol furfurílico con formaldehído y opcionalmente componentes adicionales, preferentemente uno o más aldehídos adicionales, aquí preferentemente glioxal,

35 (b-2) productos de reacción de formaldehído distintos del componente (b-1) con uno o más compuestos que no son alcohol furfurílico, siendo la cantidad de estos productos de reacción adicionales como máximo del 15 % en peso, preferentemente como máximo del 12 % en peso, preferentemente como máximo del 10 % en peso,

en donde los porcentajes en peso se basan en la masa total de la mezcla.

5. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la mezcla a 20 °C tiene una viscosidad de 300 m Pas como máximo según la norma DIN 53019-1: 2008-09, preferentemente de como máximo 250 m Pas, preferentemente de como máximo 200 mPas, más preferentemente de a lo sumo 150 mPas.

40 6. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de formaldehído libre es como máximo del 0,4 % en peso, preferentemente como máximo del 0,3 % en peso, en donde los porcentajes en peso se refieren a la masa total de la mezcla.

45 7. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (d) comprende un ácido o una sal seleccionada del grupo que consiste en ácido benzoico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido ftálico, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido salicílico y sus sales.

8. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (b-1) comprende 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF), preferentemente en una cantidad de al menos el 1 % en peso, preferentemente en una cantidad del 5 al 40 % en peso, basado en el peso total de una mezcla según la invención.

9. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido total de compuestos que tienen un peso molecular superior a 5000 daltons (g/mol) es como máximo del 3 % en peso, determinado por cromatografía de permeación en gel según la norma DIN 55672-1 (febrero de 1995), basado en la masa total de la mezcla.
- 5 10. Mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación del valor medio en peso molecular M_w al valor medio en peso molecular M_n del componente (b-1) está en el intervalo de 5:1 a 9:8, más preferentemente en el intervalo de 4:1 a 6:5, preferentemente en el intervalo de 3:1 a 4:3, con particular preferencia, en el intervalo de 2:1 a 3:2.
- 10 11. Mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente uno o más componentes adicionales seleccionados del grupo de
- (f) los moderadores de curado orgánico, preferentemente seleccionados del grupo de glicoles que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente en una cantidad de como máximo el 10 % en peso, basado en la masa total de la mezcla,
- 15 (g) los solubilizantes orgánicos inertes, preferentemente seleccionados del grupo de los alcoholes R-OH, donde R es un radical alquilo C_1-C_4 , preferentemente etanol,
- (h) los productos de reacción de alcohol furfurílico y uno o más aldehídos que tienen 2 o más átomos de C, preferentemente productos de reacción de alcohol furfurílico y glioxal,
- (j) los compuestos orgánicos que tienen uno o más grupos H_2N y/o uno o más grupos HN, preferentemente urea,
- 20 (k) los compuestos de fenol, preferentemente los compuestos de fenol que tienen de 6 a 25 átomos de C y/o uno, dos, tres o cuatro grupos hidroxilo directamente unidos a un anillo aromático, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en fenol, dado el caso dihidroxibencenos de alquilo C_1-C_4 mono- o disustituidos, trihidroxibencenos, metilfenoles y bisfenoles, más preferentemente seleccionados del grupo que consiste en fenol, o-dihidroxibenceno, m-dihidroxibenceno, p-dihidroxibenceno, 5-metilresorcinol, 5-etilresorcinol, 2,5-dimetilresorcinol, 4,5-dimetilresorcinol, 1,2,3-trihidroxibenceno, 1,3,5-trihidroxibenceno, o-cresol, m-cresol, p-cresol y bisfenol A,
- 25 (m) alcohol bencílico,
- (n) los aldehídos que tienen 2 o más átomos de C, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, acroleína, crotonaldehído, benzaldehído, salicilaldehído, cinamaldehído, glioxal y mezclas de estos aldehídos, preferentemente glioxal.
- 30 12. Mezcla de reacción que comprende
- (i) una mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
- (ii) un ácido en el que el ácido tiene un valor de pKa de menos de 2 a 25 °C, preferentemente menos de 1,5, preferentemente menos de 1,
- 35 en donde la mezcla de reacción tiene preferentemente un contenido de formaldehído libre de como máximo el 0,4 % en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en la masa total de la mezcla de reacción.
13. Mezcla de reacción de acuerdo con la reivindicación 12, en donde la mezcla de reacción no comprende ácido sulfúrico o comprende ácido sulfúrico en una cantidad de como máximo el 1 % en peso, preferentemente en una cantidad de como máximo el 0,5 % en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en la masa total la
- 40 mezcla de reacción menos la masa total de materiales granulares refractarios en la mezcla de reacción.
14. Mezcla de reacción de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el ácido del componente (ii) se selecciona del grupo de ácidos orgánicos, preferentemente ácidos sulfónicos orgánicos, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en ácido bencensulfónico, ácidos toluensulfónicos, ácidos xilensulfónicos, ácido cumensulfónico [ácido 2(o 4)-(isopropil)-bencensulfónico] y ácido metansulfónico, se prefiere en particular el
- 45 ácido p-toluensulfónico.
15. Mezcla de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente
- (iii) uno o más materiales granulares refractarios, preferentemente arena, preferentemente en una cantidad del 80 % en peso o más, preferentemente del 95 % en peso o más, basado en el peso total de la mezcla de reacción.
- 50 16. Procedimiento para preparar una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende la siguiente etapa:

(S-1) hacer reaccionar alcohol furfúrico con formaldehído y opcionalmente otros componentes en presencia de uno o más ácidos orgánicos que tienen un valor de pKa mayor o igual a 2,5 a 25 °C y/o sales de los mismos, preferentemente uno o más ácidos orgánicos como se define en la reivindicación 7,

5 en donde la relación molar de la cantidad total de alcohol furfúrico usada a la cantidad total de formaldehído usada es mayor o igual a 1, preferentemente está en el intervalo de 5:1 a 1,1:1, preferentemente en el intervalo de 3:1 a 1,25:1, más preferentemente en el intervalo de 2:1 a 3:2.

17. Procedimiento para producir un molde de colada o un núcleo, preferentemente un molde de colada sin hornear o un núcleo sin hornear para fabricar cuerpos metálicos, que comprende la etapa de:

10 - curado, preferentemente curado catalizado con ácido, de una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, o

- curado de una mezcla de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 15,

en donde el curado se lleva a cabo preferentemente a una temperatura inferior a 60 °C, preferentemente en el intervalo de 0 a 50 °C, preferentemente en el intervalo de 10 a 40 °C.

15 18. Uso de una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 como aglutinante de curado en frío, preferentemente como aglutinante sin hornear en la fundición, en particular en la producción de cuerpos metálicos mediante un proceso de colada, en el que el curado del aglutinante se lleva a cabo preferentemente sin el uso de dióxido de azufre gaseoso.

20 19. Uso de una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 o una mezcla de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 15 en un procedimiento sin horneado para la producción de cuerpos metálicos, preferentemente en un procedimiento sin horneado, en el que no se usa dióxido de azufre gaseoso para el curado, preferentemente en un procedimiento sin horneado sin etapa de gasificación.

20. Kit compuesto por

- como primer componente, una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11,

25 - como segundo componente, una solución acuosa de un ácido, teniendo el ácido un valor de pKa de menos de 2 a 25 °C.