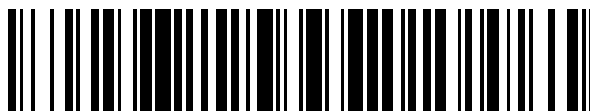


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 959**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/54 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08L 75/08 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2017** **E 17205580 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020** **EP 3333205**

54 Título: **Aglutinante de poliuretano con capacidad de flujo mejorada**

30 Prioridad:

06.12.2016 DE 102016123621

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

04.12.2020

73 Titular/es:

ASK CHEMICALS GMBH (100.0%)
Reisholzstrasse 16-18
40721 Hilden , DE

72 Inventor/es:

MERTSCHEIT, MELANIE;
PRIEBE, CHRISTIAN y
LENZEN, FRANK

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 797 959 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 poliuretano con capacidad de flujo mejorada

5 **Introducción**

La presente invención se refiere a mezclas de material moldeable a base de resinas fenólicas del tipo benciléter y poliisocianatos que contienen además tensioactivos de silicona para su uso en procedimiento cold box de resina
 10 fenólica-poliuretano (procedimiento PUCB) y/o procedimiento no bake de resina fenólica-poliuretano (procedimiento PUNB). Además, la invención se refiere a núcleos, moldes o mazarotas fabricados con las mezclas de material moldeable así como a su uso en la fundición de metal.

Antecedentes de la invención y estado de la técnica general

15 La fabricación de núcleos y moldes según el procedimiento PUCB y/o según el procedimiento PUNB ha alcanzado gran importancia en la industria de la fundición. Para la unión de una material base moldeable refractario se usan a este respecto sistemas de poliuretano de dos componentes. El componente polioli está constituido por un polioli con al menos dos grupos OH por molécula, el componente isocianato por un poliisocianato con al menos dos grupos NCO por molécula. Como componente polioli se usan entre otras cosas resinas de fenol-formaldehído. El curado de
 20 la mezcla de material base moldeable y aglutinante, denominada de manera abreviada también mezcla de material moldeable, se realiza en el procedimiento PUCB con ayuda de aminas terciarias de bajo punto de ebullición, que se conducen tras la conformación en forma de gas o como aerosol por la mezcla de material moldeable (véase el documento US 3409579). Habitualmente se realiza esto con ayuda de un gas portador, por ejemplo aire, nitrógeno o CO₂, en el que se dosifica al menos una amina terciaria. En el procedimiento PUNB se realiza una adición de aminas terciarias líquidas y/o compuestos de metal como catalizador a la mezcla de material moldeable.
 25

Para el aglutinante en mezclas de material moldeable para la fabricación de moldes y núcleos para la fundición de metal se han propuesto ya una pluralidad de aditivos distintos, entre otros también tensioactivos aniónicos o agentes humectantes tal como siliconas para el aumento de la capacidad de flujo de la mezcla de material moldeable. El uso
 30 de tensioactivos de silicona es sin embargo hasta ahora desconocido.

El uso de tensioactivos de silicona se conocen para espumas de PU, para conseguir una buena estructura celular durante la espumación mediante un agente expansor. Un ejemplo de ello es el documento US 4568704, que divulga en el ejemplo 1 la adición de un tensioactivo de silicona para la preparación de espumas de aislamiento a base de
 35 uretanos de fenol-formaldehído y dioles de amida. Otros ejemplos del uso de tensioactivos de silicona en espumas de poliuretano son US 4448951, US 4345042, US 2012/0009407 A1, GB 2033413 A y US 4119584. El documento EP 1057554 A2 divulga sistemas de aglutinante en los que se usan silicatos de alquilo como disolvente para el componente polioli y/o poliisocianato.

40 **Objetivo de la invención**

El objetivo de la invención es encontrar un aditivo para el aumento de la capacidad de flujo de mezclas de material moldeable, para crear moldes, núcleos y mazarotas con peso de núcleo más alto y resistencia más alta. También
 45 deben ser los moldes, núcleos y mazarotas a ser posible homogéneos en cuanto a su densidad.

Sumario de la invención

El objetivo pudo lograrse mediante el objeto de las reivindicaciones independientes. Los perfeccionamientos ventajosos son objetivo de las reivindicaciones dependientes o se han descrito a continuación.
 50

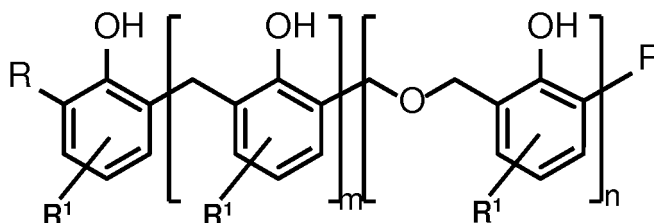
La invención se refiere a mezclas de material moldeable que contienen el aglutinante a base de resinas fenólicas del tipo benciléter, tensioactivos de silicona, material base moldeable refractario y poliisocianatos y dado el caso catalizadores y a núcleos moldes y mazarotas fabricados a partir de las mezclas de material moldeable tras el curado. También objetivo de la invención es el uso de los núcleos, moldes y mazarotas para la fundición de metal,
 55 en particular la fundición de hierro así como aluminio. Sorprendentemente se determinó que los tensioactivos de silicona elevan la capacidad de flujo de las sustancias base moldeables y al mismo tiempo reducen las adherencias indeseadas en la caja del núcleo.

Descripción detallada de la invención

60 Para la preparación de las resinas fenólicas del tipo benciléter son adecuados todos los compuestos fenólicos usados convencionalmente. Además de los fenoles no sustituidos pueden usarse fenoles sustituidos o mezclas de los mismos. Los compuestos fenólicos están no sustituidos preferentemente o bien en las dos posiciones orto o en una posición orto y en la posición para. Los átomos de carbono de anillo que quedan pueden estar sustituidos. La
 65 elección del sustituyente no está especialmente limitada, siempre que el sustituyente no influya negativamente sobre la reacción del fenol con el aldehído. Ejemplos de fenoles sustituidos son fenoles sustituidos con alquilo, sustituidos

con alcoxi, sustituidos con arilo y sustituidos con ariloxi.

La estructura básica de una resina fenólica del tipo benciléter presenta, además de unidades de fenol enlazadas por $-\text{CH}_2-$, unidades de fenol enlazadas por $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ y puede representarse a modo de ejemplo (en referencia a un producto que ha reaccionado sólo con formaldehído) tal como sigue



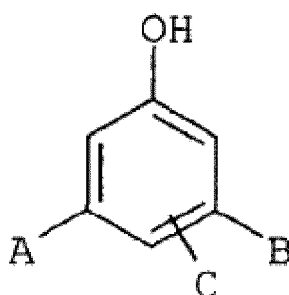
Las distintas unidades están distribuidas normalmente de manera estadística. En el presente documento es R^1 en cada caso independientemente (en particular de m y n) hidrógeno o un sustituyente alquilo fenólico de C 1 - 26 (saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado) en posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo fenólico; la suma de m y n asciende al menos a 2 y la relación m/n es al menos 1; R es independientemente hidrógeno, $-\text{CH}_2\text{OH}$ o $\text{CH}_2\text{O}-\text{R}^2$ con $\text{R}^2 =$ un hidrocarburo C1 a C9. El resto R^2 puede ser de cadena lineal o ramificado, saturado o insaturado.

Los sustituyentes mencionados anteriormente tienen por ejemplo de 1 a 26, preferentemente de 1 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de fenoles adecuados son o-cresol, m-cresol, p-cresol, 3,5-xilenol, 3,4-xilenol, 3,4,5-trimetilfenol, 3-etilfenol, 3,5-dietilfenol, p-butilfenol, 3,5-dibutilfenol, p-amilfenol, ciclohexilfenol, p-octilfenol, p-nonilfenol, cardanol, 3,5-diciclohexilfenol, p-crotilfenol, p-fenilfenol, 3,5-dimetoxifenol y p-fenoxifenol.

Se prefiere especialmente el propio fenol. También son adecuados fenoles más altamente condensados, tal como bisfenol A. Además son adecuados también fenoles polihidroxilados, que presentan más de un grupo hidroxilo fenólico.

Los fenoles polihidroxilados preferentes presentan de 2 a 4 grupos hidroxilo fenólicos. Ejemplos especiales de fenoles polihidroxilados son brenzcatequina, resorcinol, hidroquinona, pirogalol, floroglucina, 2,5-dimetilresorcina, 4,5-dimetilresorcina, 5-metilresorcina, cardol o 5-etilresorcina. Pueden usarse también mezclas de distintos componentes fenol mono- y polihidroxilados y/o sustituidos y/o condensados para la preparación del componente poliol.

En una forma de realización se usan los fenoles de fórmula general I:



para la preparación del componente de resina de fenol-formaldehído, en la que A, B y C independientemente entre sí se seleccionan de: un átomo de hidrógeno, un resto alquilo o alquenilo ramificado o no ramificado, que puede presentar por ejemplo de 1 a 26, preferentemente de 1 a 15 átomos de carbono, un resto alcoxi ramificado o no ramificado, que puede presentar por ejemplo de 1 a 26, preferentemente de 1 a 15 átomos de carbono, un resto alquenoxi ramificado o no ramificado, que puede presentar por ejemplo de 1 a 26, preferentemente de 1 a 15 átomos de carbono, un resto arilo o alquilarilo, tal como por ejemplo bisfenilos.

Como otro aldehído para la preparación del componente de resina de fenol-formaldehído son adecuados además de formaldehído también adicionalmente aldehídos de fórmula:



en la que R es un resto de hidrocarburo con preferentemente de 2 a 8, de manera especialmente preferente de 1 a 3

átomos de carbono. Ejemplos especiales son acetaldehído, propionaldehído, furfuraldehído y benzaldehído. De manera especialmente preferente se usa formaldehído, o bien en su forma acuosa, como para-formaldehído o trioxano.

- 5 Para obtener resinas fenólicas del tipo benciléter, se usa preferentemente un número de moles al menos equivalente del compuesto de aldehído, con respecto al número de moles del compuesto de fenol. Preferentemente asciende la relación molar de aldehído con respecto a fenol a de 1,05 : 1,0 a 2,5 : 1, más preferentemente 1,1 : 1 a 2,2 : 1, en particular preferentemente 1,2 : 1 a 2,0 : 1.
- 10 Como otro componente de reacción pueden añadirse según el documento EP 0177871 A2 monoalcoholes alifáticos con uno a ocho átomos de carbono. Mediante la alcoxilación deben tener las resinas de fenol-formaldehído una estabilidad térmica elevada y deben presentar un tiempo de vida en arena más largo.

15 La preparación de la resina fenólica del tipo benciléter se realiza según el procedimiento conocido por el experto. A este respecto se hacen reaccionar el fenol y el aldehído en condiciones esencialmente libres de agua en presencia de un ion metálico divalente, a temperaturas preferentemente inferiores a 130 °C. El agua producida se separa por destilación. Para ello puede añadirse a la mezcla de reacción un agente arrastrador adecuado, por ejemplo tolueno o xileno, o la destilación se realiza a presión reducida.

- 20 Las resinas fenólicas especialmente adecuadas del tipo benciléter se conocen con la denominación novolacas "orto-orto" o novolacas "altamente-orto". Éstas pueden obtenerse mediante condensación de fenoles con formaldehído en medio ácido débil (pH <7) con el uso de catalizadores adecuados.

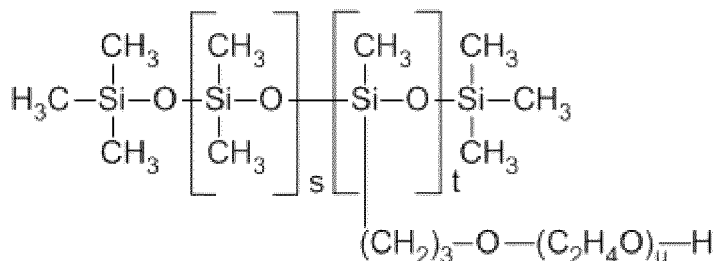
25 Los catalizadores adecuados para la preparación de resinas fenólicas del tipo benciléter son sales de iones divalentes de metales, tal como Mn, Zn, Cd, Mg, Co, Ni, Fe, Pb, Ca y Ba, en particular sales de Zn. Preferentemente se usa acetato de cinc. La cantidad usada no es crítica. Las cantidades típicas de catalizador metálico ascienden a del 0,02 al 0,3 % en peso, preferentemente del 0,02 al 0,15 % en peso, con respecto a la cantidad total de compuesto fenólico y compuesto de aldehído.

- 30 Tales resinas se han descrito por ejemplo en el documento US 3485797 y en el documento EP 1137500 B1, a cuya divulgación se hace referencia de manera expresa por el presente documento tanto con respecto a las propias resinas fenólicas del tipo benciléter, como también con respecto a su preparación.

35 Sorprendentemente se encontró ahora que la adición de tensioactivos de silicona al aglutinante mejora la capacidad de flujo de la mezcla de material moldeable. En numerosos ensayos resultó que los aglutinantes con una buena capacidad de flujo presentan también una baja tensión superficial. Sorprendentemente se encontró también que los tensioactivos de silicona pueden reducir claramente la tensión superficial. Además se encontró sorprendentemente que los tensioactivos de silicona pueden reducir la adherencia de arena indeseada o bien la adherencia del material base moldeable en la caja de núcleo. Para ello son suficientes ya bajas cantidades de adición, para conseguir una
40 clara reducción.

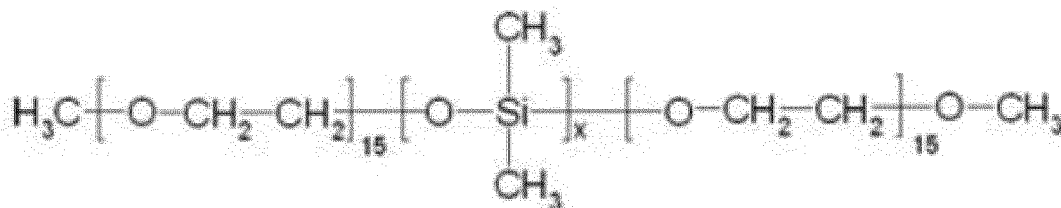
Los fluorotensioactivos y tensioactivos no iónicos conocidos a base de una cadena de alquilo de carbono etoxilada y/o propoxilada no muestran ninguna acción. Esto se aplica también para tensioactivos aniónicos y anfóteros clásicos.

Los tensioactivos de silicona usados de acuerdo con la invención presentan por ejemplo la siguiente estructura típica:



- 50 en la que representa s = 1 a 40 y t = 1-150, preferentemente t = 1 a 4 y en particular 1 o 2, en la cadena de poli(dimetilsiloxano) y representa u = 1 de 150, en particular de 4 a 20 y puede estar constituido por unidades de óxido de etileno (fórmula de ejemplo sólo OE) y/o de óxido de propileno. Se prefieren unidades de óxido de etileno de 1-80, en particular preferentemente de 4 a 20. El grupo hidroxilo terminal que se forma a este respecto puede
55 estar cerrado con grupos terminales opcionalmente con un alcohol C₁ - C₁₈, preferentemente C₁ - C₁₂ y en particular preferentemente C₁ - C₄. Se prefiere una funcionalidad OH terminal.

Otros tensioactivos de silicona adecuados presentan la siguiente estructura a modo de ejemplo:



en la que x representa de 1 a 300 unidades de poli(dimetilsiloxano). Las dos cadenas laterales presentan 1-80, en particular preferentemente de 4 a 20, unidades de óxido de etileno (fórmula de ejemplo 15 x OE) y/o de óxido de propileno. Se prefieren unidades de óxido de etileno. El grupo hidroxilo terminal que se forma a este respecto puede estar cerrado con grupos terminales opcionalmente con un alcohol C - C₁₈, preferentemente C - C₁₂ y en particular preferentemente C₁ - C₄. Se prefiere una funcionalidad OH terminal (fórmula de ejemplo cerrada con grupos terminales con metanol).

Pueden usarse tensioactivos de silicona individuales, sin embargo son posibles también mezclas de tensioactivos de silicona entre sí. A este respecto no desempeña ningún papel si el tensioactivo de silicona se ha disuelto en el componente de resina fenólica o en el componente isocianato. También es posible una adición separada a la mezcla de material moldeable como sustancia pura o diluida en un medio de soporte.

Preferentemente se usa el tensioactivo de silicona o las mezclas de tensioactivos de silicona entre sí en una concentración del 0,001 al 1,0 % en peso, preferentemente del 0,001 al 0,8 % en peso y en particular preferentemente del 0,002 al 0,5 % en peso, con respecto a la suma del componente resina fenólica e isocianato.

Preferentemente se usa el tensioactivo de silicona o las mezclas de tensioactivos de silicona entre sí en una concentración del 0,000005 al 0,02 % en peso, preferentemente del 0,000005 al 0,016 % en peso y en particular preferentemente del 0,00001 al 0,010 % en peso, con respecto a la mezcla de material moldeable.

Preferentemente contiene el aglutinante menos del 2,0 % en peso de agua, preferentemente menos del 1,5 % en peso y en particular preferentemente menos del 1,0 % en peso de agua, con respecto al aglutinante acabado que está constituido por componente resina fenólica e isocianato. Esto garantiza que durante el proceso de curado no se forme ninguna estructura de poliuretano a modo de espuma por medio de la amina terciaria.

El componente isocianato del sistema de aglutinante comprende un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático, preferentemente con en promedio de 2 a 5 grupos isocianato por molécula. Dependiendo de las propiedades deseadas pueden usarse también mezclas de isocianatos.

Los poliisocianatos adecuados comprenden poliisocianatos alifáticos, tal como por ejemplo hexametilendiisocianato, poliisocianatos alicíclicos tal como por ejemplo 4,4'-diciclohexilmetandiisocianato y derivados de dimetilo de los mismos. Ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados son tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, 1,5-naftalendiisocianato, trifenilmetantriisocianato, xililendiisocianato y derivados de metilo de los mismos, así como polimetilenpolifenilisocianatos. Los poliisocianatos en particular preferentes son poliisocianatos aromáticos, se prefieren especialmente polimetilenpolifenilpoliisocianatos tal como por ejemplo 4,4'-difenilmetandiisocianato técnico, es decir 4,4'-difenilmetandiisocianato con una proporción de isómeros y homólogos superiores.

Los poliisocianatos pueden estar también derivatizados, haciéndose reaccionar entre sí isocianatos divalentes de manera que una parte de sus grupos isocianato se derivatice para dar grupos biuret, alofanato, uretdiona o carbodiimida. Son interesantes por ejemplo productos de dimerización que presentan grupos uretdiona, por ejemplo de MDI o TDI. Los poliisocianatos derivatizados de este tipo se usan preferentemente sin embargo sólo como una parte constituyente además de los poliisocianatos no derivatizados anteriores.

Preferentemente se usa el poliisocianato en una cantidad de manera que el número de grupos isocianato ascienda a del 80 al 120 %, con respecto al número de los grupos hidroxilo libres de la resina.

El componente resina fenólica o bien el componente isocianato del sistema de aglutinante se usa preferentemente como solución en un disolvente orgánico o una combinación de disolventes orgánicos. Los disolventes pueden ser necesarios por ejemplo por tanto para mantener los componentes del aglutinante en un estado de viscosidad suficientemente baja. Ésta es entre otras cosas necesaria para obtener una reticulación uniforme del material moldeable refractario y su capacidad de flujo.

Como disolvente para el componente de resina fenólica pueden usarse, además de los disolventes aromáticos

conocidos por ejemplo con la denominación disolvente Naphtha, además disolventes orgánicos, polares ricos en oxígeno. Son adecuados sobre todo ésteres de ácido dicarboxílico, ésteres de glicoléter, diésteres de glicol, glicoldiéteres, cetonas cíclicas, ésteres cíclicos (lactonas), carbonatos cíclicos o ésteres de ácido silícico o sus mezclas. Preferentemente se usan ésteres de ácido dicarboxílico, cetonas cíclicas y carbonatos cíclicos.

Los ésteres de ácido dicarboxílico típicos presentan la fórmula $R_1OOC-R_2-COOR_1$, en la que R_1 en cada caso independientemente entre sí (en particular del segundo R_1) representa un grupo alquilo con 1 a 12, preferentemente de 1 a 6, átomos de carbono y R_2 es un grupo de hidrocarburo con 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos son ésteres dimetilílicos de ácidos carboxílicos con 4 a 6 átomos de carbono, que pueden obtenerse por ejemplo con la denominación Dibasic Ester de DuPont.

Los ésteres de glicoléter típicos son compuestos de fórmula $R_3-O-R_4-OOCR_5$, en la que R_3 representa un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, R_4 es un grupo de hidrocarburo con 2 a 4 átomos de carbono y R_5 es un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, por ejemplo acetato de butilglicol, prefiriéndose acetatos de glicoléteres. Los diésteres de glicol típicos presentan de manera correspondiente la fórmula general $R_3COO-R_4-OOCR_5$, siendo R_3 a R_5 tal como se ha definido anteriormente y los restos se seleccionan en cada caso independientemente entre sí (por ejemplo diacetato de propilenglicol). Se prefieren diacetatos de glicol. Los glicoldiéteres pueden caracterizarse por la fórmula $R_3-O-R_4-O-R_5$, siendo R_3 a R_5 tal como se ha definido anteriormente y los restos se seleccionan en cada caso independientemente entre sí (por ejemplo dipropilenglicoldimetiléter).

Las cetonas cíclicas, ésteres cíclicos y carbonatos cíclicos típicos con 4 a 5 átomos de carbono son igualmente adecuados (por ejemplo carbonato de propileno). Los carbonos pueden estar enlazados de manera ramificada o de manera no ramificada y pueden encontrarse saturados o insaturados.

Son adecuados también ésteres de ácido graso tal como por ejemplo éster metílico de ácido graso de aceite de colza o éster butílico de ácido oleico.

Como disolvente para el poliisocianato se usan o bien disolventes aromáticos, los disolventes polares mencionados anteriormente o mezclas de los mismos. También son adecuados ésteres de ácido graso y ésteres de ácido silícico.

La proporción del disolvente en el aglutinante puede ascender hasta el 50 % en peso.

Además de las partes constituyentes ya mencionadas pueden contener los sistemas de aglutinante otros aditivos, por ejemplo silanos (por ejemplo de acuerdo con el documento EP 1137500 B1), agentes separadores internos, por ejemplo alcoholes grasos (por ejemplo de acuerdo con el documento US 4.602.069), aceites secantes (por ejemplo de acuerdo con el documento US 4.268.425), agentes formadores de complejo (por ejemplo de acuerdo con el documento US 5.447.968) y aditivos para el alargamiento del tiempo de procesamiento (por ejemplo de acuerdo con el documento US 4.540.724) o mezclas de los mismos.

Como materiales base moldeable refractario (a continuación también de manera abreviada material base moldeable) pueden usarse materiales habituales y conocidos para la preparación de moldes de fundición así como sus mezclas. Son adecuados por ejemplo arena de cuarzo, arena de zirconio, arena de mena de cromo, olivina, vermiculita, bauxita, chamota así como los denominados materiales base moldeables sintéticos, o sea materiales base moldeables que mediante procedimientos industriales de conformación se llevaron a forma esférica o aproximadamente esférica (por ejemplo elipsoide).

Ejemplos de ello son perlas de vidrio, granulado de vidrio o arenas sintéticas, esféricas, cerámicas - las denominadas Cerabeads® sin embargo también Spherichrome®, SpherOX® o "Carboaccucast", así microesferas huecas tal como pueden aislarse entre otras cosas como componente de cenizas volantes, tal como por ejemplo esferas huecas de silicato de aluminio (las denominadas microesferas). Son igualmente posibles mezclas de los materiales refractarios mencionados.

Se prefieren especialmente materiales base moldeables, que contienen más del 50 % en peso de arena de cuarzo con respecto al material base moldeable refractario. Por un material base moldeable refractario se entiende materiales que presentan un punto de fusión alto (temperatura de fusión). Preferentemente es el punto de fusión del material base moldeable refractario mayor de 600 °C, preferentemente mayor de 900 °C, de manera especialmente preferente mayor de 1200 °C y en particular preferentemente mayor de 1500 °C.

El material base moldeable refractario constituye preferentemente más del 80 % en peso, en particular más del 90 % en peso, de manera especialmente preferente más del 95 % en peso, de la mezcla de material moldeable.

El diámetro promedio de los materiales base moldeables refractarios se encuentra por regla general entre 100 µm y 600 µm, preferentemente entre 120 µm y 550 µm y de manera especialmente preferente entre 150 µm y 500 µm. El tamaño de partícula puede determinarse por ejemplo mediante tamizado según la norma DIN ISO 3310. Se prefieren especialmente formas de partícula con extensión longitudinal máxima con respecto a extensión longitudinal mínima (rectangular una con respecto a otra y en cada caso para todas las direcciones espaciales) de 1:1 a 1:5 o de 1:1 a 1:3, es decir aquéllas que por ejemplo no son en forma de fibras.

El material base moldeable refractario presenta preferentemente un estado que puede fluir, en particular para poder procesar la mezcla de material moldeable de acuerdo con la invención en moldeadoras neumáticas de machos habituales.

Los catalizadores adecuados son aminas terciarias. Para el procedimiento PUCB se usan aminas terciarias volátiles tal como trimetilamina ("TMA", CAS RN 75-50-3), dimetiletilamina ("DMEA", CAS 75-64-9), dimetilisopropilamina ("DMIPA", CAS 996-35-0), dimetilpropilamina ("DMPA", CAS RN 926-63-6) y trietilamina ("TEA", CAS RN 121-44-8).

Para el PUNB se usan aminas terciarias líquidas. Esto incluye aminas terciarias líquidas a temperatura ambiente (25 °C) como también aquéllas que se vuelven líquidas tras el calentamiento hasta por ejemplo 40° o aquéllas que se han disuelto en un disolvente adecuado. Ejemplos son 4-(alquil C1-C4)piridinas, tris(3-dimetilamino)propilamina, isoquinolina, arilpiridina tal como fenilpiridina, piridina, acridina, 2-metoxipiridina, piridazina, 3-cloropiridina, quinolina, N-metilimidazol, N-etilimidazol, 4,4'-dipiridina, 4-fenilpropilpiridina, 1-metilbencimidazol y 1,4-tiazina.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de las mezclas de material moldeable que comprende

(a) mezclar materiales base moldeables refractarios con el aglutinante, siendo el tensioactivo de silicona parte del aglutinante o pudiéndose añadir más tarde en una cantidad del 0,2 al 5 % en peso, preferentemente del 0,3 al 4 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,4 al 3,5 % en peso, con respecto a la cantidad de los materiales base moldeables refractarios, y un catalizador añadido al mismo tiempo (durante el procedimiento PUNB) o separadamente más tarde (durante el procedimiento PUCB) para la obtención de una mezcla de material moldeable,

(b) introducir la mezcla de material moldeable obtenida en la etapa (a) en un útil de moldeo;

(c) dado el caso añadir el catalizador añadido separadamente más tarde (PUCB) y curar la mezcla de material moldeable en el útil de moldeo con el catalizador para obtener un núcleo o un molde de fundición; y

(d) separar a continuación el núcleo o el molde de fundición del útil y dado el caso curar adicionalmente.

Para la preparación de la mezcla de material moldeable pueden combinarse en primer lugar los componentes del sistema de aglutinante y pueden añadirse entonces al material base moldeable refractario. Sin embargo, también es posible añadir los componentes del aglutinante al mismo tiempo o sucesivamente en cualquier orden al material base moldeable refractario.

Para conseguir un mezclado uniforme de los componentes de la mezcla de material moldeable, pueden usarse procedimientos habituales. La mezcla de material moldeable puede contener adicionalmente dado el caso otras partes constituyentes convencionales, tal como óxido de hierro, fibras de lino molidas, granulados de harina de madera, pez y metales refractarios.

De acuerdo con la invención puede realizarse el curado según el procedimiento PUCB o según el procedimiento PUNB. En el caso del procedimiento PUCB se conduce para el curado una amina terciaria de bajo punto de ebullición por medio de un gas portador inerte en forma gaseosa o como aerosol por la mezcla de material moldeable moldeada. No tiene lugar la adición de un catalizador separado. Pueden usarse todos los catalizadores de amina de cold box conocidos. En el caso del procedimiento PUNB puede estar disuelto el catalizador de amina o de metal ya en el aglutinante o puede añadirse mediante mezclado como componente separado al material refractario, ascendiendo la cantidad de adición a aprox. el 0,1 % en peso - aprox. el 5 % en peso, con respecto a la mezcla de material moldeable.

Los cuerpos moldeados fabricados según este procedimiento pueden presentar de por sí cualquier forma habitual en el campo de la fundición. En una forma de realización preferente se encuentran los cuerpos moldeados en forma de moldes de fundición, núcleos o mazarotas. Éstos se caracterizan por una alta estabilidad mecánica.

Además, la invención se refiere a uso de este cuerpo moldeado para la fundición de metal, en particular la fundición de hierro así como aluminio.

La invención se explica en más detalle a continuación por medio de formas de realización preferentes o bien ejemplos de ensayo, sin limitar a ésta.

Ejemplos de ensayo

Componentes usados

ECOCURE 10 SL 4441 PART 1 - resina de benciléter en disolventes aromáticos, proveedor ASK Chemicals GmbH
ECOCURE 20 SL 4429 PART 2 - MDI modificado con uretonimina/carbodiimida, libre de disolventes, proveedor ASK Chemicals GmbH
KATALYSATOR 706 - dimetilpropilamina, proveedor ASK Chemicals GmbH arena de cuarzo H 32 - proveedor

Quarzwerte GmbH

Todas las indicaciones de porcentaje se refieren al % en peso.

Determinación de la tensión superficial

En cada caso el 0,50 % de las sustancias mencionadas en la tabla indicada a continuación se disolvieron de manera transparente individualmente en ECOCURE 10 SL4441 PART 1. Directamente antes de la medición de la tensión superficial, se preparó una mezcla homogénea, libre de burbujas de aire del 55 % de ECOCURE 10 SL 4441 PART 1 (sin o bien con las sustancias disueltas de manera individual) y el 45 % de ECOCURE 20 SL 4429 PART 2. De manera condicionada por la reacción que se inicia lentamente entre la resina de benciléter contenida en PART 1 y el MDI contenido en PART 2 debía ser la mezcla no más antigua de 20 minutos, antes de que se midiera.

Se añadieron 200 g de la mezcla homogénea, transparente y libre de burbujas de aire en un vaso de PTFE y se midió la tensión superficial (en mN/mm) a temperatura ambiente. Para ello se usó un Krüss Force Tensiometer 100 (empresa Krüss). Se usó el procedimiento de placa (placa de platino rugosa) según Wilhelmy como determinación doble. Si una placa colgada de manera perpendicular toca una superficie líquida o superficie límite, entonces actúa sobre esta placa una fuerza F , que se correlaciona con la tensión superficial.

Tabla 1

#	de acuerdo con la invención		
		mN/mm	
A1	Abil 8832	23,4	INCI: Bis - PEG / PPG 20-20 dimeticona, empresa Evonik Industrie
A2	Dow Corning TI 6021 W/O	22,9	INCI: PEG-10 dimeticona, empresa DOW Corning, valor HLB 4
A3	Belsil 6031	27,7	PEG/PPG-25/25 dimeticona, empresa Wacker Chemie GmbH
	no de acuerdo con la invención		
		mN/mm	
B1	sin adición de tensioactivo	31,4	
B2	Lucramol CO 26	31,4	aceite de ricino + 26 OE, empresa Levaco Chemicals GmbH
B3	Lucramol SO 21	31,4	aceite de soja + 21 OE, empresa Levaco Chemicals GmbH, valor HLB 3,6
B4	Lucramul C13/3	31,5	iso alcohol C ₁₃ + 3 OE, empresa Levaco Chemicals GmbH
B5	Lucramul C 13/5	31,5	iso alcohol C ₁₃ + +5 OE, empresa Levaco Chemicals GmbH
B6	Lucramul C 13/8	31,5	iso alcohol C ₁₃ + 8 OE, empresa Levaco chemicals GmbH
B7	Capstone FS 35	31,3	fluorotensioactivo no iónico al 25 % en agua, empresa Chemours
B8	Tego Betain F 50	31,4	INCI: cocamidopropilbetaína, al 40 % en agua, empresa Evonik Industrie
B9	Texapon N 70	31,4	INCI: lauriléter (2 OE) sulfato de sodio, al 70 % en agua, empresa BASF SE

De la tabla 1 es evidente que se introdujeron por agitación sustancias hasta el 0,50 % en ECOCURE 10 SL 4441 PART 1 y en la mezcla con ECOCURE 20 SL 4429 PART 2 se sometieron a estudio para determinar su acción de reducción de la tensión superficial. A este respecto se muestra que los tensioactivos de silicona de acuerdo con la invención (ejemplos A1-A3) reducen claramente la tensión superficial. Los tensioactivos o bien emulsionantes cuyo resto lipófilo se forma mediante una cadena alquílica de carbono, no mostraron ninguna reducción de la tensión superficial, ejemplo B1-B9. A este respecto es interesante la comparación de A2 con respecto a B3, ya que los tensioactivos presentan un valor HLB aproximadamente igual (procedimiento según Griffin, HLB significa en inglés hydrophiliclipophilic balance) a pesar de que sin embargo son muy eficaces de manera distinta.

Tabla 2

#	% de Dow Corning TI 6021 W/O	mN/mm	
B10	0 %	35,2	Comparación
A4	0,01 %	31,6	de acuerdo con la invención
A5	0,02 %	27,2	de acuerdo con la invención
A6	0,03 %	25	de acuerdo con la invención
A7	0,04 %	24,6	de acuerdo con la invención
A8	0,05 %	24,1	de acuerdo con la invención
A9	0,10 %	24	de acuerdo con la invención
A10	0,15 %	23,4	de acuerdo con la invención

De la tabla 2 es evidente que se introdujo por agitación la concentración de Dow Corning TI 6021 W/O en ECOCURE 10 SL 4441 PART 1 y se sometió a estudio en la mezcla con ECOCURE 20 SL 4429 PART 2 para determinar su acción de reducción de la tensión superficial. A este respecto se mostró que uno de los emulsionantes de silicona de acuerdo con la invención (ejemplos A4-A10) reduce claramente la tensión superficial. Esta reducción se muestra incluso en cantidades muy bajas. Para la comparación tenía el agua un valor de 68,6 mN/mm.

Determinación del residuo de arena/tendencia a la adhesión en la caja de machos

En una mezcladora Hobart se mezcló una mezcla de arena de cuarzo H 32, más el 0,60 % de ECOCURE 10 SL 4441 PART 1 (sin o bien con el tensioactivo de silicona de acuerdo con la invención) y el 0,50 % de ECOCURE 20 SL 4429 PART 2 de manera homogénea durante 3 minutos. Esta mezcla de arena se transfirió a una moldeadora neumática de machos y se dio forma a un núcleo con una dimensión (l x b x h) de 11 cm x 5 cm x 1,2 cm con un presión de disparo de 4 bar por medio de aire comprimido. El molde estaba constituido por acero y se desengrasó antes del primer uso con acetona y no se trató con un agente desmoldeador externo. Por medio de KATALYSATOR 706 (1,0 ml, tiempo de gasificación de 10 s con 2 bar de presión de lavado) se curó la arena. Tras el curado se extrajo el núcleo y se fabricaron en total 20 núcleos, sin que se limpiara en este tiempo el molde metálico o se tratara con un agente separador externo. Tras los 20 núcleos se extrajo el molde metálico y la duna de arena formada (directamente por debajo de las dos boquillas de impacto) se separó mecánicamente y se pesó.

Tabla 3

#	% de Dow Corning TI 6021 W/O	Residuo de arena tras 20 disparos en mg	% de poco residuo	
B10	0 %	241	0	Comparación
A4	0,01 %	179	25	de acuerdo con la invención
A5	0,02 %	160	34	de acuerdo con la invención
A6	0,03 %	149	38	de acuerdo con la invención
A7	0,04 %	134	44	de acuerdo con la invención
A8	0,05 %	128	47	de acuerdo con la invención

La tabla 3 muestra que ya bajas cantidades de tensioactivo de silicona (A4) de acuerdo con la invención añadido en la cantidad indicada en ECOCURE 10 SL 4441 PART 1 pueden reducir el residuo de arena en el 25 %.

Determinación del comportamiento de flujo con distintas presiones de impacto

En una mezcladora Hobart se mezcló una mezcla de arena de cuarzo H 32, más el 0,60 % de ECOCURE 10 SL 4441 PART 1 (sin o bien con las sustancias mencionadas) y el 0,50 % de ECOCURE 20 SL 4429 PART 2 de manera homogénea. Esta mezcla de arena se transfirió a una moldeadora neumática de machos, modelo Laempe L 1 (la abertura en la salida de arena de la cabeza de soplado se reduce en 5 mm) y se dio forma en una caja de cuatro machos (4 veces pasador GF) con una presión de disparo variable por medio de aire comprimido y un tiempo de disparo de 1 s. Por medio de KATALYSATOR 706 (1,0 ml, tiempo de gasificación de 10 s con 2 bar de presión de lavado) se curó la mezcla de material moldeable. Tras el curado se pesaron conjuntamente los cuatro núcleos y se determinó con ello la cantidad de mezcla de material moldeable que se transportó al molde durante el disparo. La masa sacada por disparo es un punto de referencia de cómo puede fluir la mezcla de material moldeable. Tras cada disparo se llenó de manera suelta la cabeza de soplado de nuevo hasta el 100 % con mezcla de material moldeable acabada.

Tabla 4

#		Presión de disparo en bar/masa de material moldeable en g		
		1 bar	2 bar	3 bar
B10	sin adición	264 g	347 g	400 g
B11	más 0,10 % de Capstone FS 35	263 g	348 g	398 g
B12	más 0,10 % de Lucramul SO 21	260 g	345 g	402 g
A4	más 0,01 % de DOW Corning TI 6021 W/O	295 g	380 g	428 g
A6	más 0,03 % de DOW Corning TI 6021 W/O	300 g	387 g	435 g
A8	más 0,05 % de DOW Corning TI 6021 W/O	305 g	392 g	444 g

Tabla 4 (continuación)

#	Presión de disparo en bar / masa de material moldeable en g			
	4 bar	5 bar	6 bar	
B10	438 g	493 g	527 g	Comparación
B11	437 g	494 g	526 g	Comparación
B12	442 g	498 g	530 g	Comparación
A4	458 g	505 g	540 g	de acuerdo con la invención
A6	469 g	515 g	554 g	de acuerdo con la invención
A8	476 g	528 g	550 g	de acuerdo con la invención

- 5 La tabla 4 muestra la masa de mezcla de material moldeable que sale mediante cuatro orificios de disparo. Puede distinguirse claramente que ya el 0,01 % en peso de tensioactivo de silicona de acuerdo con la invención eleva claramente la cantidad que sale (A4 con respecto a B10). Una adición de fluorotensioactivo y también diez veces la cantidad n % en peso de Lucramul SO 21 (que tiene el mismo valor HLB que Dow Corning TI 6021 W/O) no mostró ningún aumento de la cantidad de material moldeable que sale.
- 10 Además se determinaron las resistencias a la flexión. Éstas mostraron que la adición de tensioactivos de silicona no influían negativamente en la resistencias a la flexión.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de material moldeable que presenta:

- 5 - una resina fenólica del tipo benciléter;
- uno o varios compuestos de poliisocianato con al menos 2 grupos isocianato por molécula; y
- un tensioactivo de silicona que comprende, además de al menos una unidad $-\text{Si}(\text{alquil C1-C3})_2\text{-O}$, al menos un grupo polialcoxi y
- materiales base moldeables refractarios.

10 2. Mezcla de material moldeable según la reivindicación 1, en la que los compuestos de poliisocianato son diisocianatos.

15 3. Mezcla de material moldeable según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que al menos la resina fenólica del tipo benciléter, el compuesto de poliisocianato y el tensioactivo de silicona forman un aglutinante y el aglutinante contiene:

- del 8 al 70 % en peso, en particular del 10 al 62 % en peso, de resina fenólica del tipo benciléter;
- 20 - del 13 al 78 % en peso, en particular del 17 al 70 % en peso, de compuestos de poliisocianato; y
- del 2 al 57 % en peso, en particular del 3 al 53 % en peso, de disolvente para la resina fenólica del tipo benciléter y los compuestos de poliisocianato.

25 4. Mezcla de material moldeable según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que los grupos alcoxi del tensioactivo de silicona son grupos etoxi, grupos propoxi, grupos butoxi o grupos etoxi/propoxi mixtos y también, independientemente de esto, los tensioactivos de silicona presentan por grupo polialcoxi preferentemente al menos 4 unidades alcoxi.

5. Mezcla de material moldeable según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que

- 30 a) el (los) grupo(s) polialcoxi del tensioactivo de silicona está unido/están unidos al átomos de Si cada uno de ellos a través de un átomo de oxígeno y/o al Si a través de un átomo de C del grupo alquilo; y/o
- b) también independientemente de esto, el (los) grupo(s) polialcoxi del tensioactivo de silicona presenta(n) grupo(s) hidroxilo terminal(es).

35 6. Mezcla de material moldeable según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el tensioactivo de silicona presenta un valor HLB de 1 a 6.

7. Mezcla de material moldeable según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el tensioactivo de silicona presenta grupos polietoxi.

40 8. Mezcla de material moldeable según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el tensioactivo de silicona se usa en una concentración del 0,001 - 1,0 % en peso, preferentemente del 0,001 - 0,8 % en peso y en particular preferentemente del 0,002 % - 0,5 % en peso, con respecto a la suma de resina fenólica del tipo benciléter y poliisocianato y/o se usa en una concentración del 0,000005 al 0,02 % en peso, preferentemente del 0,000005 al 45 0,016 % en peso y en particular preferentemente del 0,00001 al 0,01 % en peso, con respecto a la mezcla de material moldeable.

50 9. Mezcla de material moldeable según la reivindicación 1, en donde la mezcla de material moldeable comprende del 0,4 al 6 % en peso de un aglutinante que comprende resina fenólica del tipo benciléter, compuesto de poliisocianato y tensioactivo de silicona; y del 94 al 99,6 % en peso de materiales base moldeables refractarios.

55 10. Mezcla de material moldeable según las reivindicaciones 1 o 9, en la que el material base moldeable refractario se selecciona de uno o varios miembros del grupo de olivina, chamota, bauxita, esferas huecas de silicato de aluminio, perlas de vidrio, granulado de vidrio, materiales base moldeables cerámicos sintéticos y dióxido de silicio, en particular en la forma de arena de cuarzo, arena de zirconio o arena de mena de cromo.

11. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado como molde de fundición o como núcleo, que comprende

- 60 (i) preparar la mezcla de material moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1, 9 y 10;
- (ii) introducir la mezcla de material moldeable o sus componentes en un útil de moldeo;
- (iii) curar la mezcla de material moldeable en el útil de moldeo con al menos una amina terciaria, para obtener un cuerpo moldeado autoportante; y
- (iv) separar a continuación el molde curado del útil y dado el caso curar adicionalmente, de manera que se 65 obtiene un cuerpo moldeado curado.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la amina terciaria se selecciona de uno o varios miembros del grupo: trimetilamina (TMA), dimetiletilamina (DMEA), dimetil-n-propilamina (DMPA), dimetil-iso-propilamina (DMIPA), dietilmetilamina (DEMA) trietilamina (TEA), tri n-propilamina, triisopropilamina tri-n-butilamina y tri-isobutilamina y 4-(alquil C1-C4)piridina tal como tris(3-dimetilamino)propilamina, isoquinolina, arilpiridina tal como
- 5 fenilpiridina, piridina, acridina, 2-metoxipiridina, piridazina, 3-cloropiridina, quinolina, N-metilimidazol, N-etilimidazol, 4,4'-dipiridina, 4-fenilpropilpiridina, 1-metilbencimidazol y 1,4-tiazina.
13. Molde, núcleo o mazarota fabricados según el procedimiento de las reivindicaciones 11 o 12.
- 10 14. Uso del molde o del núcleo fabricado según el procedimiento de las reivindicaciones 11 o 12 para la fundición de metal, en particular fundición de hierro o de aluminio.