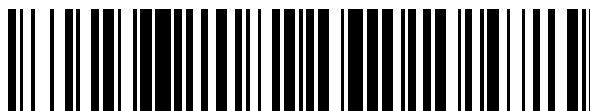


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 844 429**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/54** (2006.01)  
**B22C 1/22** (2006.01)  
**B22C 1/16** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)  
**C08G 18/18** (2006.01)  
**C08G 8/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2017 PCT/DE2017/101105**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2018 WO18113853**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2017 E 17835802 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2020 EP 3558560**

54 Título: **Aglutinante a base de resinas fenólicas del tipo de éter bencílico, que contiene fenol libre y alcoholes hidroxibencílicos libres**

30 Prioridad:

**23.12.2016 DE 102016125700**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.07.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PRIEBE, CHRISTIAN;  
SCHNEIDER, PHILIPP;  
STANCLIFF, MARK y  
WEAVER, BRIAN**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 844 429 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 a base de resinas fenólicas del tipo de éter bencílico, que contiene fenol libre y alcoholes hidroxibencílicos libres

5

### Introducción

La presente invención se refiere a un aglutinante basado en resinas fenólicas del tipo de éter bencílico y compuestos de isocianato que tienen por lo menos dos grupos isocianato, que contiene fenol libre y alcoholes hidroxibencílicos libres en el componente polioliol en una relación particular entre sí para uso en métodos de caja fría para resinas fenólicas y poliuretano (métodos PUCB) y/o métodos autoaglutinantes para resinas fenólicas y poliuretano (métodos PUNB). La invención se refiere además a mezclas de material de moldeo que contienen el aglutinante y a núcleos, moldes, o mazarotas producidos con las mezclas de material de moldeo y al uso de los mismos en la fundición de metales.

15

### Antecedentes de la invención

La fabricación de núcleos y moldes que usa los procedimientos del PUCB y/o del PUNB ha alcanzado mucha importancia en la industria de la fundición. Aquí, se usan sistemas de poliuretano de dos componentes para unir un material de base de moldeo refractario. El componente polioliol está comprendido de un polioliol con por lo menos dos grupos OH por molécula, el componente isocianato de un isocianato con por lo menos dos grupos NCO por molécula. Las resinas de fenol formaldehído están entre los componentes de polioliol utilizados. El curado de la mezcla del material de base de moldeo y aglutinante, también referido como la mezcla de material de moldeo para brevedad, sucede en el procedimiento PUCB con la ayuda de aminas terciarias de bajo punto de ebullición que son pasadas a través de la mezcla de material de moldeo después del moldeo en forma gaseosa o como un aerosol (cf. US 3409579). Normalmente esto ocurre con la ayuda de un gas portador, tal como aire, nitrógeno o CO<sub>2</sub>, dentro del cual se ha medido por lo menos una amina terciaria. En el procedimiento de PUNB, la adición de aminas terciarias líquidas y/o compuestos metálicos como catalizadores se realiza a la mezcla de material de moldeo.

20

30

Las resinas fenólicas previas del tipo de éter bencílico (con referencia a la resina fenólica pura, sin solvente ni aditivos), formada del fenol como el único material de base fenólica y formaldehído, normalmente tienen concentraciones residuales de fenol de 4,0 a 18,0 % en peso (fenol libre) y una concentración de alcoholes hidroxibencílicos libres de 4,2 a 17,9 % en peso, con la concentración de alcoholes hidroxibencílicos libres siempre siendo menor que la del fenol libre. Los alcoholes hidroxibencílicos incluyen alcohol o-hidroxibencílico (saligenina), alcohol m-hidroxibencílico y/o alcohol p-hidroxibencílico (homosaligenina). Si se hace referencia posteriormente a la concentración de alcoholes hidroxibencílicos (independientemente de si es en el sentido singular o plural), esto se refiere a la suma de alcohol orto-, meta- y para-hidroxibencílico.

35

40

Las resinas fenólicas previas del tipo de éter bencílico (con referencia a la resina fenólica pura, sin solvente ni aditivos), formada a partir de fenol y o-cresol como materiales de base fenólica y el formaldehído, tienen normalmente concentraciones residuales de fenol de 3,0 a 12,0 % en peso, concentraciones residuales de cresol de 2,0 a 6,0 % en peso y concentraciones de alcohol hidroxibencílico de 3,2 a 11,9 % en peso, con la concentración de alcohol hidroxibencílico siempre siendo menor que la concentración de fenol.

45

La DE 102015107016.2 enseña en los ejemplos del Cuadro 1 que la concentración de saligenina de una resina fenólica a modo de ejemplo del tipo de éter bencílico hecha de fenol y formaldehído tiene una concentración más alta de fenol libre que la saligenina libre. La relación en peso de fenol a saligenina o a los alcoholes hidroxibencílicos respectivamente es siempre 1 : menos de 1. La US 4205188 describe la fabricación selectiva de saligenina a partir de fenol y formaldehído en un entorno alcalino. Un procedimiento de extracción de solución se aplica con un exceso de fenol para remover de nuevo el fenol sin convertir.

50

### Objetivo de la invención

El objetivo de la invención es proporcionar un aglutinante a base de resinas fenólicas del tipo de éter bencílico que mejora las resistencias y la resistencia en caliente de los núcleos de arena producidos con el aglutinante.

55

### Breve descripción de la invención

El objetivo se puede lograr mediante la materia objeto de las reivindicaciones independientes. Las extensiones ventajosas son la materia objeto de las reivindicaciones dependientes o se describen posteriormente.

60

Así, la materia objeto de la invención es proporcionar un aglutinante que contiene resinas fenólicas del tipo de éter bencílico con una relación definida de fenol o alcohol hidroxibencílico e isocianatos. Sorprendentemente, se encontró que demorando la adición de monómeros al primer paso de adición del anillo fenol aromático con formaldehído mejora las resistencias y la tendencia hacia la deformación. Esto es sorprendente porque como por ejemplo los alcoholes hidroxibencílicos (con activación catalítica) reaccionan de preferencia con isocianato a través del grupo -

65

CH<sub>2</sub>OH y esto lleva en realidad a una terminación de cadena. Esta observación es sorprendente, porque los alcoholes hidroxibencílicos son considerados terminadores de cadena para la reacción de poliadición con diisocianato y, asociado con esto, se esperan menores resistencias y disminución de la resistencia en caliente.

- 5 Además, la invención se refiere a mezclas de material de moldeo que contienen el aglutinante basado en resinas fenólicas del tipo de éter bencílico, material de base de moldeo refractario e isocianatos y posiblemente catalizadores y núcleos, moldes y mazarotas formados de las mezclas de material de moldeo después del endurecimiento. También es materia objeto de la invención el uso de los núcleos, moldes y mazarotas para la fundición de metales, en particular fundición de hierro y aluminio.

10

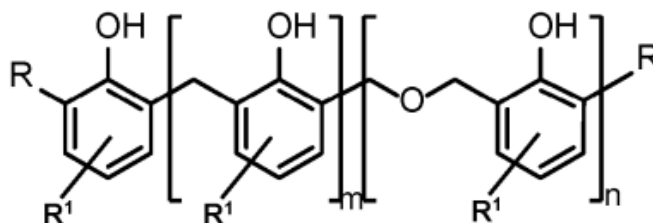
### Descripción detallada de la invención

15 Todos los compuestos fenólicos utilizados convencionalmente son adecuados para formar resinas fenólicas del tipo de éter bencílico. Junto con los fenoles no sustituidos, se pueden usar fenoles sustituidos o mezclas de estos. Los compuestos de fenol de preferencia no están sustituidos en ninguna de las posiciones orto o en una posición orto y en la posición para. Los átomos de carbono restantes en el anillo pueden estar sustituidos. La elección de sustituyentes no está limitada particularmente en tanto que el sustituyente no influya adversamente en la reacción del fenol con el aldehído.

- 20 Son ejemplos de fenoles sustituidos fenoles sustituidos con alquilo, sustituidos con alcoxi, sustituidos con arilo y sustituidos con ariloxi.

25 La estructura básica de una resina fenólica de cualquier tipo de bencilo tiene, junto con unidades de fenol unidas a -CH<sub>2</sub>- unidades de fenol unidas a -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>- y se puede representar como un ejemplo (con referencia a un producto transformado solo con formaldehído) como sigue:

25



- 30 Las diversas unidades normalmente están distribuidas estadísticamente (es decir también unidas en una secuencia distinta de la mostrada anteriormente). La unidad fenol también puede tener un enlace para en algún grado. Aquí, R<sup>1</sup> es en cada caso hidrógeno independiente (en particular de m y n) o un sustituyente alquilo de C1 - C26 fenólico (saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada) en una posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo fenólico; la suma de m y n es por lo menos 2 y la relación de m : n es por lo menos 1; R es hidrógeno independiente, -CH<sub>2</sub>OH o -CH<sub>2</sub>O-R<sup>2</sup> con R<sup>2</sup> = hidrocarburo de C1 a C9. El grupo R<sup>2</sup> puede ser de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado.

35

Los sustituyentes mencionados anteriormente tienen, por ejemplo, 1 a 26, de preferencia 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.

40

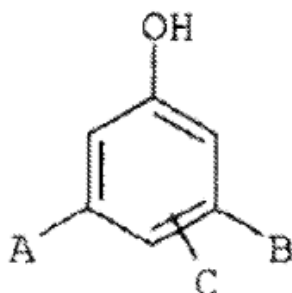
El fenol en sí es particularmente preferido. Incluso son adecuados fenoles más altamente condensados tal como Bisfenol A. Además, también son adecuados los fenoles multifuncionales, es decir, esos que tienen más de un grupo hidroxilo fenólico.

45

Los fenoles multifuncionales preferidos tienen 2 a 4 grupos hidroxilo fenólicos. Ejemplos particulares de fenoles multifuncionales adecuados son pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, pirogalol, florglucinol, 2,5-dimetilresorcinol, 4,5-dimetilresorcinol, 5-metilresorcinol, cardol o 5-etilresorcinol. Las mezclas de varios componentes fenólicos mono- y multifuncionales y/o sustituidos y/o condensados también se pueden usar para formar el componente polioli.

50

En una modalidad, se usan fenoles de la Fórmula general I:



5 para formar el componente de resina de fenol formaldehído, con A, B y C siendo elegidos independientemente entre sí de: un átomo de hidrógeno, una porción alquilo o alqueno ramificada o no ramificada que puede tener, por ejemplo, 1 a 26, de preferencia 1 a 15 átomos de carbono, una porción alcoxi ramificada o no ramificada, que puede tener, por ejemplo, 1 a 26, de preferencia 1 a 15 átomos de carbono, una porción alquenoxi ramificada o no ramificada, que puede tener, por ejemplo, 1 a 26, de preferencia 1 a 15 átomos de carbono, y una porción arilo o alquilado tales como bisfenilos.

10 Junto con el formaldehído, los aldehídos con la siguiente fórmula también son convenientes como un aldehído adicional para formar las resinas fenólicas del tipo de éter bencílico:



15 en donde R es una porción de átomo de carbono con 1 a 3 átomos de carbono, de preferencia un átomo de carbono. Ejemplos particulares son acetaldehído y propionaldehído. El formaldehído se usa con preferencia particular, ya sea en su forma líquida, como paraformaldehído o trioxano.

20 Para obtener las resinas fenólicas del tipo de éter bencílico, de preferencia en por lo menos una cantidad molar equivalente de compuesto de aldehído se usa con referencia al número de moles de los compuestos fenólicos. La relación molar de compuesto de aldehído a compuesto fenol comprende de preferencia 1,05 : 1,0 a 2,5 : 1, en particular de preferencia 1,1 : 1 a 2,2 : 1, más de preferencia 1,2 : 1 a 2,0 : 1.

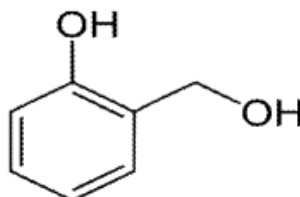
25 De acuerdo con EP 0177871 A2, se pueden agregar monoalcoholes alifáticos con uno a ocho átomos de carbono como componentes adicionales de reacción. La alcoxilación pretende dar a las resinas de fenol formaldehído mayor estabilidad térmica y una vida de servicio más larga a la arena.

30 La producción de la resina fenólica del tipo de éter bencílico se realiza de acuerdo con el método conocido por el especialista. Aquí el fenol y aldehído se convierten en la presencia de un ion metálico divalente a temperaturas de de preferencia menos de 130 °C. El agua que se forma se destila. Para este fin se puede agregar un agente de arrastre adecuado a la mezcla de reacción, tal como tolueno o xileno, o la destilación se lleva a cabo a presión reducida.

35 Los catalizadores adecuados para la producción de resinas fenólicas del tipo de éter bencílico son sales de iones divalentes de metales tales como Mn, Zn, Cd, Mg, Co, Ni, Fe, Pb, Ca y Ba, en particular sales de Zn. Se usa de preferencia acetato de zinc. La cantidad utilizada no es crítica. Las cantidades típicas de catalizador metálico comprenden 0,02 a 0,3 % en peso, de preferencia 0,02 a 0,18 % en peso con referencia a la cantidad total de compuesto fenol y compuesto aldehído.

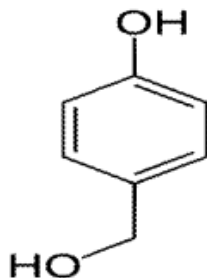
40 Esas resinas se describen, por ejemplo, en la US 3485797 y EP 1137500 B1; se hace referencia explícita en la presente a las descripciones de estas, tanto con respecto a las propias resinas fenólicas del tipo de éter bencílico así como con respecto a su producción. Los análisis de estas resinas muestran que la relación en peso de fenol libre (hidroxibenceno) a alcohol hidroxibencílico libre es siempre 1: menos de 1.

45 El primer paso de reacción de la adición de formaldehído, consiste de un mol de fenol y un mol de formaldehído, se forman alcoholes hidroxibencílicos, en particular saligenina. Debido al efecto de dirección orto-orto del catalizador metálico, se forma principalmente



50 saligenina (alcohol 2-hidroxibencílico o alcohol o-hidroxibencílico) *Pm*: 124,14 g/mol. Sin embargo, también es

posible la formación de



5 homosaligenina (alcohol 4-hidroxibencílico o alcohol p-hidroxibencílico). También son posibles las mezclas de isómeros de posición, de modo que el grupo  $-CH_2-OH$  puede estar unido a las posiciones orto y orto, orto y para, y orto, orto y para. En una modalidad adicional, se pueden eterificar uno, dos o tres grupos  $-CH_2-OH$  con un monoalcohol de C1 a C9. Este monoalcohol puede ser de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado.

10 Las declaraciones con respecto al ejemplo del fenol también aplican al material de base fenólica o-cresol y m-cresol. Las posibles mezclas de isómeros de posición para el grupo  $-CH_2-OH$  son en la posición orto o para y en la orto y para. En una modalidad adicional, se pueden eterificar uno o dos grupos  $-CH_2-OH$  con un monoalcohol de C1 a C9. Este monoalcohol puede ser de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado.

15 Si se usa cardanol y/o cardol como un material de base fenólica, entonces el grupo  $-CH_2-OH$  se puede unir a las posiciones orto y orto, orto y para, y orto, orto y para. En una modalidad adicional, se pueden eterificar uno, dos o tres grupos  $-CH_2-OH$  con un monoalcohol de C1 a C9.

Este monoalcohol puede ser de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado.

20 Sorprendentemente, ahora se encontró que una relación mayor que 1, en particular mayor que 1,1 de alcohol hidroxibencílico libre a fenol libre en la resina fenólica del tipo de éter bencílico mejora las resistencias y la resistencia en caliente de los núcleos de arena producidos en ella.

25 Los productos de adición monomérica se definen como el primer paso de reacción de un material de base fenólica con formaldehído, en el cual hasta tres hidrógenos en el anillo del material de base fenólica pueden estar sustituidos por un grupo  $-CH_2-OH$ . Los productos de adición monomérica con basados en fenol tienen una masa molar de 124 g/mol (alcohol hidroxibencílico) hasta 184 g/mol (fenol más hasta 3  $-CH_2OH$ ). Cualesquier grupos alquilo de C1- a C26- que están unidos en el material de base fenólica y/o como un grupo alquenilo en un grupo  $-CH_2-OH$  eterificado no están incluidos en los pesos molares dados.

De preferencia la relación en peso usada de fenol a alcohol hidroxibencílico es 1 : mayor que 1,2 a 1 : 30, 1 : 1,3 a 1 : 20 siendo más preferido, 1 : 1,6 a 1 : 15 siendo particularmente preferido, y 1 : 1,8 a 1 : 13 siendo lo más preferido.

35 De preferencia la relación en peso usada de fenol a saligenina (alcohol o- hidroxibencílico) es 1 : mayor que 1,1 a 1 : 25, 1 : 1,2 a 1 : 15 siendo más preferido, 1 : 1,5 a 1 : 10 siendo particularmente preferido, y 1 : 1,8 a 1 : 8 siendo lo más preferido.

40 En particular, el peso de la resina fenólica del tipo de éter bencílico se refiere a la suma de los pesos de las resinas fenólicas y los monómeros (libres) asociados, en donde la resina fenólica es el producto de conversión de por lo menos un compuesto de formaldehído y un compuesto fenólico, incluyendo productos de conversión análogos a polímeros, tal como la alcoxilación de los grupos terminales.

45 La concentración de fenol libre con referencia al peso de la resina fenólica del tipo de éter bencílico representa menos del 3 % en peso, de preferencia menos del 2,5 % en peso o incluso menos del 2 % en peso.

Consecuentemente, la concentración de saligenina (alcohol o-hidroxibencílico) es de 2 a 16 % en peso, por ejemplo, o 1 a 8 % en peso, y la concentración de alcohol hidroxibencílico 2 a 26 % en peso, por ejemplo, o 1 a 13 % en peso, en cada caso con referencia al peso de la resina fenólica del tipo de éter bencílico.

50 Las resinas fenólicas del tipo de éter bencílico pueden contener la concentración requerida de alcohol hidroxibencílico libre, en particular saligenina libre, ya sea mediante control durante o después de la reacción de formación de la resina fenólica del tipo de éter bencílico, o mediante la adición de alcohol hidroxibencílico, en particular saligenina antes, después de o durante la reacción de formación de la resina fenólica, en particular después de la reacción de formación de la resina fenólica.

También es posible controlar la relación de fenol libre a alcohol hidroxibencílico, en particular a saligenina en la

resina fenólica del tipo de éter bencílico al remover el fenol libre (de preferencia el fenol libre) subsiguientemente de la resina fenólica del tipo de éter bencílico, por ejemplo por destilación con vapor, destilación azeotrópica o lixiviación con agua de conformidad con DIN 53704 y, por ejemplo, filtración. Si se desea, una adición de alcohol hidroxibencílico, en particular saligenina también se puede realizar después de este paso.

5 La masa molar (detector de HPLC Agilent 11100, RI, precolumna PSS SDV 5  $\mu\text{m}$ , columna PSS SDV 5  $\mu\text{m}$  1000 Å, columna PSS SDV 5  $\mu\text{m}$  100 Å medio de flujo de THF, temperatura de columna 35 °C, calibración contra kit de poliestireno PSS ReadyCal [bajo] (Mp 266-67500 D), kit de estándar interno de poliestireno PSS ReadyCal [bajo] (Mp 266-67500 D) de la resina fenólica del tipo de éter bencílico sin fenol y sin productos de condensación monomérica cae de preferencia entre 500 y 1100 g/mol, en particular de preferencia 550 a 1000 g/mol y más de preferencia 560 a 980 g/mol.

10 El número de hidroxilos (determinado de acuerdo con DIN 53240) se usa para caracterización adicional de la resina fenólica del tipo de éter bencílico entre 500 y 900 mg de KOH/g, en particular de preferencia 550 a 850 mg de KOH/g y más de preferencia 560 a 750 mg de KOH/g.

15 El componente isocianato del sistema aglutinante comprende un isocianato monomérico o polimérico alifático, cicloalifático o aromático, de preferencia con un promedio de 2 a 5 grupos isocianato por molécula.

20 Dependiendo de las propiedades deseadas, también se pueden usar mezclas de isocianatos.

25 Los isocianatos adecuados incluyen isocianatos alifáticos como, por ejemplo, diisocianato de hexametileno, isocianatos alicíclicos tales como diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano y derivados de dimetilo de los mismos. Ejemplos de isocianatos aromáticos adecuados son tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, 1,5-naftaleno diisocianato, trifenilmetano triisocianato, xileno diisocianato y derivados de metilo de los mismos, así como isocianatos de polimetilén polifenilo. Los isocianatos preferidos son isocianatos aromáticos, con preferencia en particular por poliisocianatos de polimetilén polifenilo, tal como diisocianato de 4,4'-difenilmetano técnico, es decir, diisocianato de 4,4'-difenilmetano con una porción de isómeros y homólogos superiores.

30 Los isocianatos también se pueden derivatizar al convertir los isocianatos capaces de formar enlaces entre sí de tal manera que una porción de sus grupos isocianato se derivatiza para formar grupos biuret, alofanat, uretdión o carbodiimida. Los grupos uretdión que tienen productos de dimerización tales como MDI o TDI son interesantes, por ejemplo. Sin embargo, esos isocianatos derivatizados se usan de preferencia como un solo componente junto con los isocianatos no derivatizados anteriores.

35 De preferencia, el isocianato se usa en una cantidad donde el número de grupos isocianato es de 80 a 120 % con referencia al número de grupos hidroxilo libres de la resina.

40 El componente isocianato del sistema aglutinante se usa de preferencia como una solución en un solvente orgánico o una combinación de solventes orgánicos. Los solventes así se pueden requerir, por ejemplo, para mantener los componentes del aglutinante en una condición de suficientemente baja viscosidad. Esto es necesario, entre otras cosas, para obtener un entrelazamiento uniforme del material de moldeo refractario y mantener sus características de flujo libre.

45 El componente polioliol o el componente isocianato del sistema aglutinante se usa de preferencia como una solución en un solvente orgánico o una combinación de solventes orgánicos. Los solventes así se pueden requerir, por ejemplo, para mantener los componentes del aglutinante en una condición de suficientemente baja viscosidad. Esto es necesario, entre otras cosas, para obtener un entrelazamiento uniforme del material de moldeo refractario y mantener sus características de flujo libre.

50 Los solventes aromáticos conocidos, tales como esos designados como solvente nafta, se pueden usar como un solvente para el componente polioliol. Comenzando de benceno, los grupos alquilo y/o alquenilo están sustituidos en el anillo aromático independientes entre sí, estos tienen una longitud de cadena de C1 a C30, de preferencia de C1 a C20, y con particular preferencia de C1 a C16. Independientes entre sí, uno a seis átomos de hidrógeno en el anillo benceno pueden estar sustituidos por un grupo alquilo y/o alquenilo; de preferencia, 1 a 4, en particular de preferencia 1 a 3 átomos de hidrógeno en el anillo están sustituidos. Independientemente de esto, la cadena de alquilo o alquenilo puede ser lineal o ramificada.

60 Además, se pueden usar solventes orgánicos ricos en oxígeno. Los ésteres del ácido dicarboxílico, ésteres de éter glicólico, diésteres de glicol, diéteres glicólicos, cetonas cíclicas, ésteres cíclicos (lactonas), carbonatos cíclicos o ésteres del ácido silícico o sus mezclas son particularmente adecuados. Los ésteres del ácido dicarboxílico, cetonas cíclicas, ésteres del ácido silícico y carbonatos cíclicos se usan de preferencia.

65 Los ésteres del ácido dicarboxílico típicos tienen la fórmula  $R_1\text{OOC-R}_2\text{-COOR}_1$ , en la que los grupos  $R_1$  son en cada caso independientes entre sí (en particular del segundo  $R_1$ ) y son un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, de preferencia 1 a 6, y  $R_2$  es un grupo hidrocarburo de cadena lineal o ramificada con 1 a 7 átomos de carbono.

Ejemplos son dimetil ésteres de ácidos carboxílicos con 4 a 6 átomos de carbono, que están disponibles, por ejemplo, de DuPont con la designación "éster dibásico".

5 Los ésteres de éter glicólico típicos son compuestos con la fórmula  $R_3-O-R_4-OOCR_5$ , donde  $R_3$  es un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,  $R_4$  es un grupo hidrocarburo con 2 a 4 átomos de carbono y  $R_5$  es un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, tal como acetato de butil glicol; se prefieren los acetatos de éter glicólico.

10 Los diésteres de glicol típicos tienen correspondientemente la general fórmula  $R_3COO-R_4-OOCR_5$ , donde  $R_3$  a  $R_5$  son como se definieron anteriormente y los grupos son seleccionados independientemente entre sí en cada caso (tal como diacetato de propilén glicol). Se prefieren los diacetatos de glicol. Los diésteres glicólicos se pueden caracterizar por la fórmula  $R_3-O-R_4-O-R_5$ , en la que  $R_3$  a  $R_5$  se definen como anteriormente y los grupos son seleccionados independientemente entre sí en cada caso (tal como éter dimetílico de dipropilén glicol).

15 Las cetonas cíclicas típicas, los ésteres cíclicos y carbonatos cíclicos con 4 a 5 átomos de carbono también son adecuados (por ejemplo, carbonato de propileno). Los carbonos se pueden unir en una manera ramificada o no ramificada y pueden estar saturados o insaturados.

20 Los ésteres de ácidos grasos  $R_6-OOCR_7$  también son adecuados con  $R_7$  siendo un hidrocarburo de C8 a C32 y  $R_6$  un hidrocarburo de C1 a C9, en particular 1 a 4, tal como éster metílico del ácido graso de aceite de colza, éster butílico del ácido oleico y ésteres isopropílicos de varios ácidos grasos.

25 Los ésteres del ácido silícico también son adecuados en su forma monomérica o como oligómeros, como se conoce de WO 2009/130335 A2. Silanos de alquilo/alcoxi o siloxanos de alquilo/alcoxi adecuados son, por ejemplo, ésteres del ácido ortosilícico en los que 1, 2 o 3 grupos alcohol son reemplazados por porciones hidrocarburo sustituidas o no sustituidas, compuestos de la fórmula  $R^1_nSi(O)_{4-n}$ , en los que  $n = 1, 2$  o  $3$ , con cada grupo  $R$ , se refiere a un grupo orgánico, independiente de cualesquier otros grupos  $R$ , de preferencia alquilo o arilo de C1 a C30 ramificados o no ramificados, como se define correspondientemente junto con el primer aspecto. Aquí  $R^1$  es un grupo hidrocarburo sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado y los grupos  $R^1$  son, en el caso de  $n = 2$  o  $3$ , iguales o diferentes. Se prefiere que los grupos  $R^1$  sean alquilo de C1 a C30 sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado o arilo sustituido o no sustituido en particular de preferencia alquilo de C1 a C6 sustituido o no sustituido ramificado o no ramificado o arilo de C6 a C10 sustituido o no sustituido. Alquilo de C1 a C6 no sustituido, ramificado o no ramificado o fenilo no sustituido es lo más preferido. A su vez, metilo, etilo y propilo son particularmente preferidos aquí.

35 Se prefieren los ésteres modificados, seleccionados del grupo comprendido de tetraalcoxil silanos, monoalquiltrialcoxi silanos, dialquildialcoxi silanos, trialquilmmonoalcoxi silanos, monoariltrialcoxi silanos, diarildialcoxi silanos, y triarilmonoalcoxi silanos, en los que los grupos alquilo o alcoxi son de preferencia grupos alquilo de C1 a C6.

40 Se prefiere que estos sean ésteres modificados seleccionados del grupo comprendido de metil trimetoxi silano, metil trietoxi silano, metil tripropoxi silano, metil tributoxi silano, etil trimetoxi silano, metil trietoxi silano, etil trietoxi silano, n-propil trimetoxi silano, n-propil trietoxi silano, isopropil trimetoxi silano, isopropil trietoxi silano, vinil trimetoxi silano, vinil trietoxi silano, 3-glicidoxipropil trimetoxi silano, 3-glicidoxipropil trietoxi silano, 3,4-epoxidohexil trimetoxi silano, dimetoxi dimetil silano, dietoxi dimetil silano, dietil dimetoxi silano y dietil dietoxi silano.

45 El tetraetilortosilicato, tetrapropilortosilicato, sus mezclas y sus oligómeros o mezclas de oligómeros son particularmente preferidos. Los tetraetilorto- y tetrapropilorto silicatos o mezclas de los mismos son particularmente preferidos.

50 Cualquiera de solventes aromáticos, los solventes polares mencionados anteriormente o mezclas de los mismos se usan como un solvente para el isocianato. Los ésteres de ácidos grasos y ésteres del ácido silícico también son adecuados.

55 La proporción del solvente en el aglutinante puede comprender 2 a 57 % en peso, en particular 3 a 53 % en peso.

60 Junto con los constituyentes ya mencionados, los sistemas aglutinantes pueden contener aditivos adicionales, tales como silanos (por ejemplo, como por EP 1137500 B1), agentes de liberación interna tales como alcoholes grasos (por ejemplo, como por US 4,602,069), aceites de secado (por ejemplo, como por US 4,268,425), agentes formadores de complejos (por ejemplo, como por US 5,447,968) y aditivos para extender el tiempo de procesamiento (por ejemplo, como por US 4,540,724), mejoradores de flujo del tipo de agente tensoactivo de silicón o mezclas de los mismos.

65 Los materiales convencionales y conocidos para producir moldes de fundición y sus mezclas se pueden usar como materiales de base de moldeo refractario (también referido como "material de base de moldeo" para brevedad en lo siguiente). Ejemplos de materiales adecuados con arena de cuarzo, arena de circón, arena de cromita, olivina, vermiculita, bauxita, arcilla resistente al calor y los llamados materiales artificiales de base de molde, es decir,

materiales de base de molde formados en forma esférica o casi esférica (por ejemplo, elipsoides) mediante procedimientos de conformación industrial.

5 Ejemplos de esto son perlas de vidrio, granulado de vidrio o arenas artificiales, esféricas cerámicas - llamadas Cerabeads® pero también Spherichrome®, SpherOX® o "Carboaccucast" - así como microesferas huecas tal como pueden ser aisladas, entre otras cosas, como un componente de ceniza volante, tal como esferas huecas de silicato de aluminio (microesferas). También son posibles las mezclas de los materiales refractarios mencionados.

10 Se prefieren especialmente los materiales refractarios que contienen más de 50 % en peso de arena de cuarzo con la referencia al material de base de molde. Se entiende que un material de base de moldeo refractario es uno que tiene un alto punto de fusión (temperatura de fusión). De preferencia el punto de fusión del material de base de moldeo refractario es mayor que 600 °C, más de preferencia mayor que 900 °C, en particular de preferencia mayor que 1200 °C, y más de preferencia mayor que 1500 °C.

15 El material de base de moldeo refractario de preferencia comprende más de 80 % en peso, en particular más de 90 % en peso, y en particular de preferencia más de 95 % en peso de la mezcla del material de moldeo.

20 El diámetro promedio de los materiales de base de moldeo refractario varía generalmente entre 100 µm y 600 µm, de preferencia entre 120 µm y 550 µm y con particular preferencia entre 150 µm y 500 µm. El tamaño de partícula se puede determinar, por ejemplo, al pasar a través de un tamiz de conformidad con DIN ISO 3310. Hay una preferencia particular para las formas de partícula con la extensión de longitud más larga que tiene una relación a la extensión de longitud más pequeña (en ángulos rectos entre sí y en cada caso para todas las direcciones espaciales) de 1:1 a 1:5 o 1:1 a 1:3, es decir, esas que no tienen, por ejemplo, forma de fibra.

25 El material de base de moldeo refractario de preferencia está en una condición de flujo libre, en particular para ser capaz de procesar la mezcla de material de moldeo inventivo en las máquinas disparadoras de núcleo convencionales.

30 Las aminas terciarias son catalizadores adecuados. Las aminas terciarias volátiles se usan para el procedimiento PUCB, tal como trimetil amina ("TMA", CAS RN 75-50-3), dimetil etil amina ("DMEA", CAS 75-64-9), dimetil n-propilamina ("DMPA", CAS RN 926-63-6), dimetil isopropilamina ("DMIPA", CAS 996-35-0), dietil metil amina (DEMA), trietil amina ("TEA", CAS RN 121-44-8), tri-n-propil amina, tri-isopropil amina, tri-n-butil amina y tri-isobutil amina.

35 Las aminas terciarias líquidas se usan para el procedimiento PUNB. A temperatura ambiente (25 °C) esto incluye aminas terciarias líquidas así como esas que se vuelven líquidas después de calentamiento a 40 °C, por ejemplo, o esas que se disuelven en un solvente adecuado. Ejemplos son 4-(alquilo de C1-C4) piridinas tal como tris-(3-dimetilamino)propilamina e isoquinolina. Las aril piridinas tal como fenil piridina, piridina, acridina, 2-metoxi piridina, piridazina, 3-doropiridina, quinolina, N-metilimidazol, N-etilimidazol, 4,4'-dipiridina, 4-fenilpropilpiridina, 1-metilbencimidazol y 1,4-tiazina.

Además, la invención se refiere a un método para producir mezclas de material de moldeo, que comprende

45 (a) mezclar materiales de base de moldeo refractario con el aglutinante inventivo en una cantidad de 0,2 a 12 % en peso, de preferencia 0,3 a 13 % en peso, en particular de preferencia 0,4 a 12 % en peso con referencia a la cantidad de materiales de base de moldeo refractario y un catalizador, agregado al mismo tiempo (en el procedimiento PUNB) o por separado después (en el procedimiento PUCB) para obtener una mezcla de material de moldeo;

50 (b) colocar la mezcla de material de moldeo obtenida en el paso (a) en una herramienta de moldeo;

(c) posible adición del catalizador agregado por separado después (PUCB) y endurecer la mezcla de material de moldeo en la herramienta de moldeo con el catalizador inventivo para obtener un núcleo o un molde de fundición; y

(d) la separación subsiguiente del núcleo o el molde de fundición de la herramienta y posiblemente endurecimiento adicional.

55 Para la producción de la mezcla de material de moldeo, los componentes del sistema aglutinante pueden primero combinarse y luego agregarse al material de base de moldeo refractario. Sin embargo, también es posible agregar los componentes del aglutinante al material de base de moldeo refractario al mismo tiempo o uno después del otro en cualquier secuencia.

60 Se pueden usar métodos convencionales para obtener una mezcla uniforme de los componentes para la mezcla de material de moldeo. La mezcla de material de moldeo también puede contener cualesquiera constituyentes convencionales, tales como óxido de hierro, fibras de lino molido, granulado de aserrín, alquitrán, mejoradores de flujo del tipo de agente tensoactivo de silicón y metales refractarios.

65 De acuerdo con la invención, el curado puede ocurrir por el método de PUCB o PUNB. En el caso del procedimiento

de PUCB, para el endurecimiento, una amina terciaria de bajo punto de ebullición se pasa a través de la mezcla de material de moldeo formada usando un gas portador inerte en forma gaseosa o como un aerosol. No hay adición de un catalizador separado. Se pueden usar todos los catalizadores conocidos de amina de caja fría.

5 En el caso de los procedimientos de PUCB, el catalizador de amina o metálico puede estar ya disuelto en el aglutinante o mezclado con el material refractario como un componente separado, con la cantidad agregada comprendiendo aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 5 % en peso con referencia a la mezcla de material de moldeo.

10 Los cuerpos de moldeo producidos de acuerdo con este método pueden tener cualquier forma convencional empleada en las fundidoras. En una modalidad preferida, los cuerpos de moldeo están presentes en la forma de moldes de fundición, núcleos o mazarotas. Estos se distinguen por la alta estabilidad mecánica.

15 La invención se refiere además al uso de este cuerpo de moldeo para la fundición de metales, en particular la fundición de hierro y aluminio.

La invención se describe a continuación en mayor detalle con base en las modalidades preferidas o ejemplos experimentales respectivamente, sin estar limitada a estos.

## 20 Ejemplos experimentales

Componentes usados

Toda la información de porcentaje es en % en peso.

25 La resina fenólica del tipo de éter bencílico (copolímero de o-cresol / fenol / cardanol) que se caracteriza por las siguientes figuras analíticas:

Peso molecular (Pm) aproximadamente 900 de peso molecular g/mol, número de hidroxilos aproximadamente 560 mg KOH/g, concentración de fenol libre 1,8 %, concentración de saligenina 3,8 %.

30 ECOCURE 370/5 PARTE 1 - resina fenólica del tipo de éter bencílico, parcialmente eterificada con n-butanol, suministrada por ASK-Chemicals GmbH, concentración de fenol libre al 4,5 %, concentración de saligenina al 3,8 %.

35 COMPONENTE ISOCIANATO: una mezcla homogénea de Lupranat M 20 S al 80% y RME al 20%

KATALYSATOR 706 - dimetilpropil amina, suministrado por ASK-Chemicals GmbH

Arena de cuarzo H 32 - suministrado por Quarzwerke GmbH

40 MIRATEC DC 3 - flujo laminar a base de agua, tiempo de flujo 12seg/4mm taza, suministrado por ASK-Chemicals GmbH

LUPRANAT M 20 S: MDI polimérico, funcionalidad 2,6, suministrado por BASF SE

45 DBE - éster dimetílico de ácidos dicarboxílicos de C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, suministrada por DuPont

RME - éster metílico de ácido graso de aceite de colza destilado, suministrado por Cargill

50 Silan 2201 EQ - ureidosilano en metanol al 50%, suministrado por Evonik Industries

Fenol - suministrado por Sigma Aldrich

Alcohol o-hidroxibencílico - suministrado por Sigma Aldrich

55 Alcohol p-hidroxibencílico - suministrado por Sigma Aldrich

Medición de la concentración de fenol y saligenina

60 La concentración de fenol y saligenina fue determinada por cromatografía de gas como se describe a continuación.

Calibración:	Descripción del método: Método de estándar interno, calibración de siete puntos para cada sustancia a ser determinada
Estándar Interno:	2,4,6 trimetilfenol p.a.

## ES 2 844 429 T3

Sustancias estándar: Fenol p.a. y saligenina (alcohol o-hidroxibencílico) p.a.

Cromatógrafo de Gas: Agilent 7890 Plus, con FID, columna capilar, automuestreador y Agilent-ChemStation

Parámetros del Instrumento:

Sistema de entrada: Inyector de división/sin división, división 50:1 (79,9 ml/min) después de 2 minutos de tiempo de operación a 20 ml/min  
Temperatura: 280 °C

Gas portador: Hidrógeno 5.0, flujo 1 ml/min, método de flujo constante

Columna Capilar: HP-5MS, HP 19091S-105, longitud 50 m, diámetro 0,2 mm, película 0,33 µm

Programa de temperatura: 60 °C por 1,5 min; 4,0 °C/min hasta 140 °C, mantener 0 min, después 20 °C/min hasta 325 °C, mantener 6 min a 325 °C

Detector: FID, temperatura 320 °C  
Gas Combustible: Hidrógeno 5.0 a 20 ml/min, aire sintético 5.0 a 350 ml/min, gas de compensación: nitrógeno 5.0 a 25 ml/min

Automuestreador: Jeringa GC de 10 µl, inyección de 1 µl, modo de inyección rápida

Cuantificación: Configuración estándar de Agilent-ChemStation, método de estándar interno, información de resultados en % en peso

El Cuadro 1 muestra los componentes de polioli producidos a base de la resina fenólica del tipo de éter bencílico; la información numérica representa % en peso.

	Comparación	De acuerdo con la invención					
	A1	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Resina fenólica, tipo de éter bencílico	50	50	50	50	50	50	50
Fenol	2						
DBE	23,75	24,75	23,75	22,75	21,75	20,75	22,75
RME	23,75	24,75	23,75	22,75	21,75	20,75	22,75
Silan 2201 EQ	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
alcohol o-hidroxibencílico			2	4	6	8	4
alcohol p-hidroxibencílico							

5

El Cuadro 2 muestra los componentes de polioli producidos a base de ECOCURE 370/5 PARTE 1; la información numérica representa % en peso.

	Comparación	De acuerdo con la invención				
	A2	B7	B8	B9	B10	B11
ECOCURE 370/5 PARTE 1	100	98	96	94	92	96
alcohol o-hidroxibencílico		2	4	6	8	
alcohol p-hidroxibencílico						4

### Determinación de resistencias en N/cm<sup>2</sup>

10

En una mezcladora Hobart, una mezcla de arena comprendida de arena de cuarzo H32 más 0,60 % de las composiciones de aglutinante mencionadas anteriormente (en cada caso individualmente para los ejemplos A1 a B11) y 0,60 % de componente isocianato se mezcló por dos minutos hasta homogeneidad.

15

Esta mezcla de arena se transfirió a una máquina disparadora de núcleo modelo Roeper H 1 y en cada caso se pusieron dos núcleos con una dimensión (l x w x h) de 220 mm x 22,4 mm x 22,4 mm en el molde con una presión de cierre de 400 KPa (4 bar) usando aire comprimido. La arena se endureció usando KATALYSATOR 706 (0,5 ml, tiempo de gasificación 10 s a 200 KPa (2 bar) de presión de purga). Después de endurecimiento, se retiró el núcleo y se determinó la resistencia después de 15 segundos o 30 segundos respectivamente usando un dispositivo de flexión Multiserw.

20

Para determinar la resistencia en caliente, un núcleo de 10 minutos de antigüedad se sumergió en el flujo de MIRATEC DC 3 por 4 segundos y se secó por 30 minutos a 150 °C en una secadora de aire circulante. Después de 30 minutos a 150 °C, se retiró el núcleo y se probó la resistencia a la flexión inmediatamente en la unidad Multiserw mientras estaba caliente.

25

El Cuadro 3 muestra las resistencias a la flexión determinadas en N/cm<sup>2</sup>  
Resistencia a la flexión en N/cm<sup>2</sup>

	Comparación	De acuerdo con la invención					
	A1	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Inmediato, 15 s	92	96	107	117	132	144	127
Inmediato, 30 s	100	105	111	126	141	160	137
Resistencia en caliente	95	142	167	154	170	169	173

5 El Cuadro 4 muestra las resistencias a la flexión determinadas en N/cm<sup>2</sup> usando ECOCURE 370/5 PARTE 1 como un ejemplo.

	Comparación	De acuerdo con la invención					
	A2	B7	B8	B9	B10	B11	
Inmediato, 15 s	98	108	115	122	132	114	
Inmediato, 30 s	103	114	124	143	144	124	
Resistencia en caliente	102	131	136	148	121	146	

Ambos cuadros tienen resultados que muestran que la adición de alcohol o- hidroxibencílico o alcohol p- hidroxibencílico aumenta las resistencias inmediata y en caliente. Una relación de fenol libre a saligenina libre (A1 y A2 respectivamente) que es aproximadamente la misma muestra menores resistencias inmediata y en caliente.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Aglutinante para endurecer mezclas de material de moldeo que comprende por lo menos:

- 5 - un componente polioliol, en donde el componente polioliol es una resina fenólica del tipo de éter bencílico;  
 - un componente isocianato de uno o más compuestos isocianato con por lo menos 2 grupos isocianato por molécula; en donde  
 - el aglutinante contiene menos del 3 % en peso de fenol libre y  
 - el contenido de saligenina del aglutinante es del 1 al 16 % en peso y  
 10 - el contenido de alcohol hidroxibencílico del aglutinante es del 1 al 26 % en peso,

en cada caso con respecto al peso de la resina fenólica del tipo de éter bencílico, y el aglutinante se caracteriza además por una o ambas de las siguientes características:

- 15 a) el aglutinante contiene fenol libre y alcohol hidroxibencílico libre, y la relación en peso de fenol libre a alcohol hidroxibencílico libre es de 1 : más de 1,2;  
 b) el aglutinante contiene fenol libre y saligenina libre (alcohol o-hidroxibencílico), y la relación en peso de fenol libre a saligenina libre es de 1 : más de 1,1.

20 2. Mezcla de material de moldeo que comprende por lo menos:

- un material de base de moldeo refractario;

y el aglutinante de la reivindicación 1.

25 3. Aglutinante o mezcla de material de moldeo, respectivamente, de conformidad con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación en peso de fenol libre a alcohol hidroxibencílico libre es de

- 30 • 1 : más de 1,2 hasta 1 a 30,  
 • de preferencia 1 : 1,3 hasta 1 : 20 y  
 • en particular de preferencia 1 : 1,6 hasta 1 : 15 y  
 • más en particular de preferencia 1 : 1,8 hasta 1 : 13.

35 4. Aglutinante o mezcla de material de moldeo, respectivamente, de conformidad con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación en peso de fenol libre a saligenina libre es de

- 40 • 1 : más de 1,1 hasta 1 : 25,  
 • de preferencia 1 : 1,2 hasta 1 : 15 y  
 • en particular de preferencia 1 : 1,5 hasta 1 : 10  
 • más en particular de preferencia 1 : 1,8 hasta 1 : 8.

45 5. Aglutinante o mezcla de material de moldeo, respectivamente, de conformidad con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde, con respecto al peso, la resina fenólica del tipo de éter bencílico contiene menos del 2,5 % en peso de fenol libre, de preferencia menos del 2 % en peso.

6. Aglutinante o mezcla de material de moldeo, respectivamente, de conformidad con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina fenólica del tipo de éter bencílico contiene, además de fenol libre, adicionalmente cresol y/o cardanol y/o cardol libres.

50 7. Aglutinante o mezcla de material de moldeo, respectivamente, de conformidad con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina fenólica del tipo de éter bencílico tiene un número de hidroxilos de acuerdo con DIN 53240 de 500 a 900 mg KOH/g, de preferencia de 550 a 850 mg KOH/g y más de preferencia de 560 a 750 mg KOH/g.

55 8. Aglutinante o mezcla de material de moldeo, respectivamente, de conformidad con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina fenólica del tipo de éter bencílico tiene un peso molecular promedio (peso promedio de acuerdo con DIN 5567-1 usando GPC) de 500 a 1100 g/mol y en particular 550 a 1000 g/mol y más de preferencia de 560 a 980 g/mol, sin fenol ni productos de adición monomérica.

60 9. Aglutinante o mezcla de material de moldeo, respectivamente, de conformidad con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, estando contenido un solvente y el solvente para el componente polioliol contiene ésteres del ácido dicarboxílico y/o ésteres de ácido graso y de preferencia menos del 10 % en peso de solvente aromático.

65 10. Aglutinante o mezcla de material de moldeo, respectivamente, de conformidad con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, que contiene, también independientemente entre sí, con respecto al aglutinante:

- del 8 al 70 % en peso, en particular del 10 al 62 % en peso, de resina fenólica del tipo de éter bencílico;
- del 13 al 78 % en peso, en particular del 17 al 70 % en peso de compuestos isocianato; y
- del 2 al 57 % en peso, en particular del 3 al 53 % en peso de solvente para la resina fenólica del tipo de éter bencílico y los compuestos isocianato.

5  
11. Mezcla de material de moldeo de conformidad con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores 2 a 10, en donde el material de base de moldeo refractario se selecciona de uno o más miembros del grupo de olivina, arcillas resistentes al calor, bauxita, esferas huecas de silicato de aluminio, perlas de vidrio, granulado de vidrio, materiales de base de moldeo de cerámica sintética y dióxido de silicio, en particular en la forma de arena de cuarzo, arena de circón o arena de cromita.

12. Método para producir un cuerpo de moldeo como molde o de fundición núcleo, que comprende

- (i) la preparación de la mezcla de material de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 11;
- (ii) la introducción de la mezcla de material de moldeo o de sus componentes en una herramienta de moldeo;
- (iii) el endurecimiento de la mezcla de material de moldeo en la herramienta de moldeo con por lo menos una amina terciaria para obtener un cuerpo de moldeo autosoportado; y
- (iv) la separación subsiguiente del molde endurecido de la herramienta y dado el caso el endurecimiento adicional, por medio de lo cual se obtiene un cuerpo de moldeo curado.

13. Método de conformidad con la reivindicación 12, en donde, para preparar la mezcla de material de moldeo, el aglutinante se usa como un kit que comprende, separados entre sí, por lo menos los compuestos isocianato como un componente y por lo menos la resina fenólica del tipo de éter bencílico como un componente adicional.

14. Método de conformidad con las reivindicaciones 12 o 13, en donde la amina terciaria se selecciona de uno o más miembros del grupo: trimetilamina (TMA), dimetiletilamina (DMEA), dimetil-n-propilamina (DMPA), dimetilisopropilamina (DMIPA), dietilmetilamina (DEMA), trietilamina (TEA), tri-n-propilamina, triisopropilamina, tri-n-butilamina, triisobutilamina, 4-(alquilo de C1-C4) piridina, tris(3-dimetilamino)propilamina, isoquinolina, aril piridinas tales 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.

15. Molde, núcleo o mazarota fabricados de conformidad con el método de las reivindicaciones 12 a 14.

16. Uso del molde o del núcleo fabricados de conformidad con el método de las reivindicaciones 12, 13 o 14 para la fundición de metales, en particular fundición de hierro o de aluminio.

17. Kit para la fabricación

- de un aglutinante para curar mezclas de material de moldeo o
- para preparar una mezcla de material de moldeo que comprende el aglutinante y un material de base de moldeo refractario

que comprende, separados entre sí, por lo menos un componente isocianato y un componente de resina fenólica, en donde el componente isocianato comprende uno o más compuestos isocianato con por lo menos 2 grupos isocianato por molécula; el componente de resina fenólica comprende una resina fenólica del tipo de éter bencílico;

- el aglutinante contiene menos del 3 % en peso de fenol libre y
- el contenido de saligenina del aglutinante es del 1 al 16 % en peso y
- el contenido de alcohol hidroxibencílico del aglutinante es del 1 al 26 % en peso,

en cada caso con referencia al peso de la resina fenólica del tipo de éter bencílico y el aglutinante se caracteriza además por una o ambas de las siguientes características:

- a) el aglutinante contiene fenol libre y alcohol hidroxibencílico libre, y la relación en peso de fenol libre a alcohol hidroxibencílico libre es de 1 : más de 1,2;
- b) el aglutinante contiene fenol libre y saligenina libre (alcohol o-hidroxibencílico), y la relación en peso de fenol libre a saligenina libre es de 1 : más de 1,1.