

343.525



343525

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

En España, a favor de la firma ADM CHEMICALS DIVISION OF ASHLAND OIL & REFINING COMPANY, entidad estadounidense establecida en MINNEAPOLIS, MINNESOTA, 55440, 109 SOUTH SEVENTH STREET, cuya Patente se refiere a:

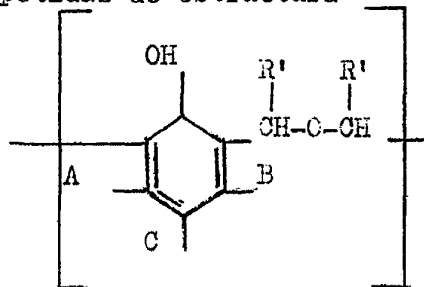
"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER COMPUESTOS DE AGLOMERANTE DE FUNDICION; COMPUESTOS DE RESINA Y PROCESO PARA SU USO."

- o - o - o - o o o o - o - o - o -

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

El invento se refiere a una nueva composición de resina, comprendiendo mezclas de resina de éter bencílico conteniendo unidades repetidas de estructura

5.-



343525

24 67



en donde A, B y C son hidrógeno, radicales hidrocarbonados, radicales oxihidrocarbonados o halógeno, y R' es hidrógeno o radical hidrocarbonado de 1 a 8 átomos de carbono, con poliisocianato y concentraciones catalíticas de ion metal.

5.- Las composiciones de resina son capaces de fraguar a la temperatura ambiente y son útiles como revestimientos y compuestos aglomerantes.

B. Declaración

10.- El presente invento describe los compuestos de resina los cuales son mezclas de resinas de éter bencílico y poliisocianatos.

En otro aspecto el presente invento describe el compuesto aglomerante de fraguado, el cual es útil para partículas sólidas aglomerantes como los agregados de fundición.

15.- Todavía en otro aspecto el presente invento describe la combinación de un agregado de fundición tal como la arena, y un aglomerante a base de resinas de éter bencílico y poliisocianatos, los cuales formando una masa coherente con el agregado son capaces de fraguar a la temperatura ambiente.

20.- Esta solicitud de patente es una continuación de la demanda estadounidense nº. 569.106, presentada el 1 de agosto de 1.966.

25.- En el arte de la fundición, los machos para empleo en fundiciones de metal, se preparan normalmente por mezclas de agregados de material tal como la arena, la cual ha sido combinada con un aglomerante poliremizable o fraguable. Frecuentemente se incluyen en estas mezclas cantidades menores de otros materiales, por ejemplo óxido de hierro, fibras de lino o similares.

30.- El aglomerante permite a tal mezcla fundida ser mol



deada o adquirir la forma deseada para formar una estructura -
con economía propia.

Tradicionalmente se usa la arena como material agregado. Después que la arena y el aglomerante han sido mezclados,
5.- la mezcla resultante de fundición es apisonada, esponjada e introducida en el modelo, adquiriendo la forma definitiva por las superficies adyacentes de dicho modelo.

Entonces por empleo de catalizadores por ejemplo -
cloro u óxido de carbono, y/o empleando calor el aglomerante se
10.- polimeriza, convirtiéndose la forma no fraguabla de mezcla de -
arena, en un estado duro, sólido y fraguable. La dureza puede -
obtenerse en el molde original, en una cámara de gas o en los -
modelos fijos. Véanse patentes USA 3,145,438 y 3,121,368, las -
cuales ilustran sobre las artes técnicas primitivas.

15.- Las resinas fenólicas constituyen una de las clases bien conocidas de compuestos de resinas fraguables usadas como aglomerantes en el arte de la fundición. Ambos tipos, el novolac de resina fenolaldehida, y el "resol" o "Grado A" han sido usados en este tipo de aplicaciones.

20.- Las resinas novolac son solubles y fusibles, y en ellas las cadenas polímeras tienen grupos extremos o finales fenólicos. Se preparan tradicionalmente por condensación de fenoles con aldehidos usando ácidos catalíticos, y empleando un exceso molar de fenol sobre aldehido.

25.- Las resinas novolac, pueden ser fraguadas por productos insolubles e infusibles por adición de una fuente de formaldehido tal como hexametileno tetramina o forma para. Las resinas resol y resitol, siendo esta última la forma más altamente polimerizada de una resina resol, se preparan generalmente usando -
30.- un catalizador alcalino en exceso de aldehido, resultando polí-

343525



meros teniendo una estructura altamente ramificada y una alta concentración de grupos finales alquilol.

Como tales grupos alquilol constituyen un lugar -
potencial de enlace cruzado, las resinas resol y resitol se -
5.- convierten fácilmente por enlaces cruzados por calor, en polí-
meros infusibles.

Los monómeros más comúnmente usados son el fenol,
por ejemplo hidroxibenceno y formaldehído para ambos tipos de
resina resol y novolac.

10.- Aunque ambas resinas las novolac y las resol, tie-
nen ventajas e inconvenientes correspondientes a su diferente
estructura polímera, en sus aplicaciones como aglomerantes de
fundición, ambas presentan el defecto de necesitar calor para
alcanzar la forma de fundición fraguada.

15.- Frecuentemente es necesario conservar los machos
verdes en los moldes originales o modelos durante este perío-
do de calentamiento, porque muchos aglomerantes de fraguado -
por calor no proporcionan suficiente resistencia en verde pa-
ra que los machos retengan su forma deseada sin aporte exter-
no hasta que se efectúa el fraguado final.

20.- Estos defectos de las resinas novolac o resol pa-
ra fraguar a la temperatura ambiente, se manifiestan también
en otros casos en los cuales encuentran utilidad las resinas
novolac y resol.

25.- Tales empleos comprenden las composiciones parti-
culares de moldeo en las cuales la resina fenólica se mezcla
con compuestos inertes orgánicos e inorgánicos y de revesti-
miento.

Es por lo tanto objeto del presente invento pro-
30.- porcionar nuevos compuestos de resinas.



343525

Otro objetivo es proporcionar compuestos nuevos de resina basados en un tipo de resina fenólica con estructura de éter bencílico.

5.- Aun otro objetivo posterior es el de proporcionar compuestos aglomerantes basados en un tipo de resina fenólica teniendo estructura de éter bencílico en mezcla por adición de poliisocianatos.

10.- También otro objetivo es el de proporcionar compuestos aglomerantes particularmente convenientes para el aglomerado de partículas sólidas.

Otro objetivo más posterior, del presente invento, consiste en proporcionar nuevos productos de fundición basados en los compuestos de nuevas resinas.

15.- Otra finalidad del invento es proporcionar un proceso para producir machos y otras formas de fundición de mezclas fundidas, incorporando el nuevo compuesto de resinas del actual invento.

Otros objetivos aparecerán en las siguientes descripciones y reivindicaciones.

20.- Más ampliamente descrito el compuesto aglomerado del presente invento comprende resinas fenólicas caracterizadas por una estructura de éter bencílico disuelta en sistema no acuoso, la cual ha sido bien combinada con suficiente poliisocianato para enlace cruzado con resina fenólica, y que contiene como -
25.- fraguado catalítico un ion metal.

Aunque es sabido que los isocianatos reaccionan con las resinas fenólicas para producir materiales de enlaces cruzados, generalmente se consideró necesario el calor para obtener materiales de enlaces cruzados con propiedades aceptables.

30.- Esto ha sido particularmente cierto cuando tales -

- 6 -
343525

24



mezclas de resinas fenólicas y poliisocianatos, se emplean en combinación con particulares sólidos como los agregados de fundición. Con ausencia de calor los agregados de forma tienen baja resistencia a la tracción y tienen también otras propiedades mecánicas defectuosas. Estas deficiencias se vencen por el compuesto del presente invento, el cual combina el uso de un particular tipo de resina fenólica y un ion metálico catalítico.

Un aspecto del presente invento es el hecho de que los iones metálicos disueltos en la resina de éter bencílico en fase catalítica, reaccionan con el poliisocianato a la temperatura ambiente si tales iones metálicos existen en un ambiente no acuoso. Se pone de manifiesto que el metal para funcionar catalíticamente no sólo debe existir en estado iónico en la misma fase como resina de éter bencílico, sino que además el ion metal para funcionar como catalizador debe existir en forma no compleja. Como el agua es un fuerte agente complejo y frecuentemente se encuentra en compuestos de resina fenólica como resultado de métodos de producción de resinas fenólicas, la ausencia substancial de agua es puesta de relieve como una característica de las resinas fenólicas convenientes para la formación de aglomerantes del presente invento.

El agua constituye un veneno catalítico, el cual cuando está presente en pequeñas concentraciones reduce la actividad catalítica del ion metal el cual si se presenta en grandes concentraciones puede destruir la actividad del ion metal acelerando la reacción del enlace cruzado. El término "no acuoso" o "en substancial ausencia de agua" se establece para definir los sistemas de resina entre otros componentes o mezclas que contienen menos del 5%, y preferentemente menos del 1% por peso de tales componentes o mezcla de agua.

343525



1967

Aumentando las concentraciones del ion metal, se aumenta proporcionalmente la proporción de enlace cruzado del isocianato con la resina fenólica.

5.- Así ajustando la concentración del ion metal, la resina fenólica puede ser fraguada de pocos minutos a un día aproximadamente, a temperatura normal o ligeramente elevada.

10.- Además de la actividad catalítica del ion metal acelerando el fraguado a la temperatura ambiente de la resina de estructura fenólica definida también como resina de éter bencílico empleada como en combinación con el poliisocianato, mejora grandemente la aptitud de la resina compuesta para fraguar a la temperatura ambiente, de modo que resulten propiedades mecánicas superiores en el producto fraguado.

15.- El compuesto de resina del presente invento, se emplea como sistema de dos paquetes comprendiendo el componente de resina en un paquete, y el componente de dureza en el otro paquete llamado resina componente comprendiendo una solución de solvente orgánico de resina de éter bencílico no acuosa, la cual contiene un ion metálico en concentración catalítica, el llamado -
20.- componente de dureza, comprendiendo un líquido poliisocianato teniendo al menos dos grupos isocianato por molécula.

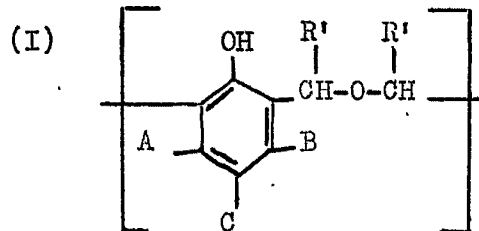
25.- En el momento del empleo, el contenido de los dos paquetes se mezcla, y se emplean en las aplicaciones proyectadas. En las aplicaciones de fundición es además posible primero mezclar un componente con un agregado de fundición como arena, y después añadiendo el segundo componente mezclándose con la mezcla resultante. Después de una distribución uniforme del aglomerante en las partículas de arena, ha sido obtenida en las aplicaciones de fundición una forma deseada en los moldes. La forma producida
30.- puede quitarse inmediatamente del molde, y formarse un producto



fraguado a la temperatura ambiente.

El tiempo necesario para el fraguado varía inversamente con la concentración del ion metal. Aunque los compuestos de resina del presente invento son particularmente adecuados para -
5.- alcanzar el fraguado a la temperatura ambiente, se comprende que estos compuestos de resina pueden ser fraguados por cocción a elevada temperatura.

Las resinas de éter bencílico de la presente invención, se caracterizan por contener unidades repetidas que tienen
10.- la fórmula:

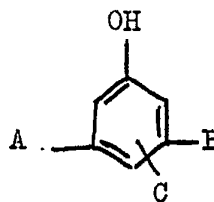


15.- donde A, B, y C son hidrógeno, radicales hidrocarbonados, radicales oxihidrocarbonados o halógeno, R' es un hidrógeno o un radical hidrocarbón de 1 a 8 átomos de carbono y cuyo grado medio de polimerización medido por el número de anillos aromáticos repetidos sea por lo menos 3 y no más generalmente de 100.

20.- Aunque las resinas de más alto peso molecular operan en las reacciones de fraguado antes descritas, tales resinas son difíciles de tratar desde el punto de vista de la viscosidad, requiriendo excesiva cantidad de solvente para llevar la viscosidad de la resina componente al nivel normalmente deseado de re-
25.- vestimiento y aplicaciones aglomerantes.

Las resinas de éter bencílico descritas, son polímeros condensados de un fenol, que tienen la fórmula general:

(II)



30.-

343525



donde A, B, y C son hidrógeno, radicales hidrocarbonados, radicales oxihidrocarbonados, o halógenos, con un aldehído de fórmula general R'CHO donde R' es hidrógeno o un radical hidrocarbonado de 1 a 8 átomos de carbón preparado en fase líquida con -

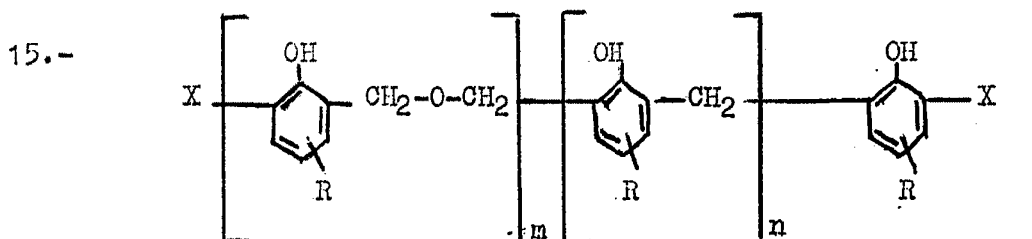
5.- substancial ausencia de agua a la temperatura aproximada de 130° C en presencia de concentraciones catalíticas del ion metal disuelto en el medio de reacción.

La proporción molar del aldehído al fenol, puede variar desde 3: 1 a 1 : 3, aunque algunas resinas se forman fuera de estas proporciones. La preparación y caracterización de estas resinas es expuesta en grandes pormenores en las aplicaciones de las series N^o. 536.180 presentadas el 14 de marzo de 1.966.

10.-

En su forma preferida estas resinas tienen la fórmula general:

(III)



donde R es un hidrógeno o un sustituyente fenólico meta del grupo hidroxil fenólico, la suma de m y n es por lo menos 2, y la proporción de m a n es por lo menos 1, y X es un grupo final del grupo consistente de hidrógeno y metilol, siendo la proporción molar de dicho metilol a hidrógeno de los grupos finales por lo menos 1.

20.-

25.- Las resinas de éter bencílico más preferentemente empleadas en los compuestos de resina del presente invento, son aquellas en las que R es hidrógeno.

Los fenoles empleados en la formación de resinas de éter bencílico, son generalmente todos los fenoles los cuales han sido empleados en la formación de resinas fenólicas, que no son

30.-



343525

sustituídos los átomos de carbono orto del grupo hidroxilo. Pueden ser sustituídos algunos, todos o ninguno de los átomos de carbono remanentes de los anillos de fenol. La naturaleza del sustituyente, puede variar ampliamente, y solo es necesario que

5.- el repetido sustituyente no interfiera en la polimerización del aldehído con el fenol en la posición orto.

Los fenoles sustituídos empleados en la formación de resinas fenólicas comprenden: fenoles sustituídos alquil, fenoles sustituídos aril, cicloalquil, ariloxil y fenoles sustituídos halógenos; los sustituyentes precedentes contienen de 1 a 26 y preferible de 1 a 6 átomos de carbono.

10.-

Los ejemplos específicos de fenoles convenientes, además de los fenoles no sustituídos preferidos, comprenden: m-cresol, p-cresol, 3,5-xilenol, 3,4-xilenol, 2,3,4-trimetil fenol, 3-etilfenol, 3,5-dietilfenol, p-butilfenol, 3,5-dibutilfenol, p-amilfenol, p-ciclohexilfenol, p-octilfenol, 3,5-diciclohexilfenol, p-fenilfenol, p-crotilfenol, 3,5-dimetoxifenol, 3,4,5-trimetoxifenol, p-etoxifenol, p-butoxifenol, 3-metil-4-metoxifenol y p-fenoxifenol.

15.-

Los aldehídos que reaccionan con el fenol, pueden ser alguno de los aldehídos empleados en la formación de resinas fenólicas tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, furfuraldehído y benzaldehído.

20.-

En general los aldehídos empleados tienen la fórmula $R'CHO$ donde R' es hidrógeno o un radical hidrocarbónico de 1 a 8 átomos de carbono.

25.-

El aldehído preferido es el formaldehído.

La resina de éter bencílico componente, es empleada generalmente como una solución en solvente orgánico aunque es también posible emplear las resinas líquidas de bajo peso molecular

30.-



343525

sin dilución.

La conveniencia y el efecto de los solventes serán descritos después detalladamente.

Las concentraciones óptimas de solvente para resinas de éter bencílico, varían ampliamente según el tipo de resinas empleadas y sus pesos moleculares. En general la concentración del solvente es de la proporción del 80% por peso de la solución de resina, y preferible del 20 al 80%.

Es preferible conservar la viscosidad del componente resinoso a menos de X-1 de la escala Gardner-Holt.

El ion metálico catalítico, se añade generalmente al primer componente en forma de una sal metálica.

El término "sal" comprende un compuesto en el cual el metal está ionicamente ligado al radical sal. Se cree que la acción catalítica de la sal metálica reside en el metal ion. La principal función del radical de la sal consiste en disolver el ion metal en el medio orgánico en el cual está disuelta la resina de éter bencílico.

Por consiguiente el radical sal se selecciona de tal modo que la sal metálica sea soluble, lo cual está determinado en los fines del presente invento, siendo soluble en concentraciones catalíticas en el componente de resina fenólica a la temperatura ordinaria.

Para preservar la naturaleza ionica de la sal, es preferible que el anión de la sal se derive de un ácido teniendo una constante de disociación máximo de 1×10^{-8} . Los radicales salinos preferidos son los carboxilatos de ácidos hidrocarbonados. Otros radicales de sales comprenden los percloratos y sulfonatos.

El metal ion empleado como catalizador puede ser un

343525

24



ion metal monovalente, bivalente o trivalente, o uno teniendo una valencia mayor.

- Los iones metálicos preferidos son el plomo, calcio, zinc, estaño, manganeso, cobre y magnesio. La eficacia del metal catalítico varía a veces con cada ion metálico, siendo algunos -
- 5.- más efectivos catalizando la reacción del grupo hidroxilfenólico con el poliisocianato, mientras que otros son más efectivos catalizando la reacción del grupo metilol con el poliisocianato, y un tercer grupo siendo capaz de catalizar ambas reacciones igualmente de forma satisfactoria. Ejemplos de catalizadores adecuados son el neodecanoato de plomo, neodecanoato de zinc, naftenato de plomo, naftenato de manganeso, naftenato de zinc, naftenato de calcio, octoato estannoso, lactato de zinc, y dibutil dilaurato de estaño.
- 10.-
- 15.- La particular actividad del ion metal, puede establecerse por reacción en isocianato son saligenin, y determinando la amplitud de la reacción, y el grupo metilol o hidroxilfenólico por espectroscopia infrarroja.
- En vista de la variable actividad catalítica, y la -
- 20.- variación del efecto catalítico deseado, las concentraciones catalíticas varían ampliamente. En general la concentración catalítica se selecciona de modo que el tiempo de fraguado del compuesto aglomerante sea de 2 a 24 horas.
- Esto ya se ha determinado para cada caso particular -
- 25.- de sal metálica y resina fenólica, y generalmente en la proporción de 0,001 a 10% en peso de la resina fenólica.
- Hay que reconocer sin embargo, que las proporciones -
- más rápidas de fraguado pueden ser alcanzadas aumentando la concentración del metal ion al punto substancialmente inmediato al enlace cruzado, ocurriendo el fraguado cuando los dos componentes se
- 30.-



343525

mezclan uno con otro.

Sin embargo para el objetivo de un aglomerante de fundición esto no es conveniente, por la corta vida resultante del molde o el tiempo en el cual se forma y se moldea el agregado.

- 5.- Las resinas de éter bencílico empleadas en los compuestos de resina del presente invento, contienen el ion metal en estado de disolución en concentraciones que caen dentro de la proporción operativa declarada, puesto que tales iones metálicos empleados en la preparación de resinas de éter bencílico, son retenidos por la resina en forma disuelta.

10.- Puede ser conveniente sin embargo añadir al otro extracto de resina de éter bencílico ciertas cantidades de ion metal para alcanzar el plazo deseado de fraguado.

- 15.- El segundo componente o paquete de la composición nueva del compuesto aglomerante, comprende un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático, teniendo preferentemente de 2 a 5 grupos isocianato.

- 20.- Si se desea se pueden emplear mezclas de poliisocianatos. Pueden usarse también aunque menos preferentemente, prepolímeros de isocianatos formados por reacción de un exceso de poliisocianatos con un alcohol polihidrico, entre otros un prepolímero de diisocianato de tolueno y etilenglicol.

- 25.- Los poliisocianatos convenientes son los alifáticos, tales como diisocianato hexametileno, poliisocianatos aliciclicos como el 4,4'- diisocianato dicitclohexilmetano, y los poliisocianatos aromáticos como diisocianato 2,4- y 2,6- de tolueno, diisocianato difenilmetil y los derivados del dimetil.

- 30.- Otros ejemplos posteriores de poliisocianatos convenientes son el diisocianato de naftaleno -1,5, el trisocianato de trifenilmetano, el diisocianato de xilileno, y los derivados del me-

343525



til, isocianato de polimetileno polifenol, el diisocianato -2,4- de clorofenileno, y similares.

- Aunque todos los poliisocianatos reaccionan con la resina de éter bencílico para formar una estructura polímera de enlace cruzado, los poliisocianatos preferidos son los aromáticos y particularmente el diisocianato de difenilmetano, el triisocianato de trifenilmetano, y las mezclas. El poliisocianato se emplea con suficiente concentración para lograr el fraguado de la resina de éter bencílico.
- 10.- En general el poliisocianato será empleado en proporciones de 10 a 500 por ciento de peso de poliisocianato referido al peso de la resina de éter bencílico. Preferentemente se emplea de 20 a 300 por ciento en peso de poliisocianato en la misma base. El poliisocianato se emplea en forma líquida. Los poliisocianatos
- 15.- pueden ser empleados sin diluir. Poliisocianatos sólidos o viscosos, se emplean en forma de soluciones de solvente orgánico, estando presente el solvente en una proporción de aproximadamente 80% por peso de solución. Aunque el solvente empleado en combinación con otra resina de éter bencílico, o el poliisocianato o ambos
- 20.- componentes no entran en grado importante en la reacción entre el isocianato y la resina fenólica, pueden afectar a la reacción. Así la diferencia de polaridad entre el poliisocianato y las resinas de éter bencílico, restringe la elección de solventes en los cuales ambos componentes son compatibles. Tal compatibilidad es necesaria para efectuar la reacción completa y fraguar el compuesto
- 25.- de resina del presente invento. Adicionalmente el solvente por reducción de la viscosidad del aglomerante, ayuda a la distribución uniforme del compuesto de resina en un substrato o sólido particular. Los solventes polares de un tipo prótido o aprótido, son
- 30.- buenos solventes para la resina fenólica, pero tienen compatibili

343525

24



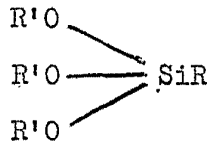
dad limitada con los poliisocianatos. Los solventes aromáticos aunque compatibles con los poliisocianatos, son menos compatibles con las resinas fenólicas. Es preferible emplear combinaciones de solventes y particularmente mezclas de solventes aromáticos y polares.

- 5.- Solventes aromáticos convenientes son el benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, naftaleno y mezclas de ellos. Los solventes aromáticos preferidos son mezclas de solventes que tienen un contenido aromático de por lo menos 90% y un punto de ebullición de 280° a 450°F.
- 10.- Los solventes polares no serían extremadamente polares - tal como para ser incompatibles con los solventes aromáticos. Los solventes convenientes ligeramente polares, que son compatibles con los solventes aromáticos, son particularmente el éster y los solventes de éter.
- 15.- Los solventes más polares pero menos costosos, son generalmente aquellos que han sido clasificados en el arte de fundir - como solventes de acoplamiento, y comprenden el furfural, furfuril alcohol, acetato de celosolve, butil celusolve, butil carbitol, diacetona alcohol y "Tenaxol".
- 20.- Combinando los dos componentes de resina del presente invento, la mezcla resultante es capaz de efectuar enlace cruzado a la temperatura ambiente para formar el revestimiento o un aglomerante para partículas sólidas. En el arte de la fundición, el aglomerante o sus componentes se mezclan con arena o un agregado de fundición similar, para formar la mezcla fundida. Los métodos de distribución del aglomerante o sus componentes en las partículas agregadas, son bien conocidos por los expertos del arte de fundición.
- 25.- La mezcla fundida puede a opción contener otros ingredientes como óxido de hierro, fibra de lino, cereales de madera, brea, harina refractaria y similares.
- 30.-

343525 24 OCT 1967



Un aditivo conveniente para los compuestos aglomerantes del presente invento, es el silano, de fórmula general:



5.-

en donde R' es un radical hidrocarbano, preferible un radical alquil, de 1 a 6 átomos de carbono, y R es un radical alquil, un radical alquil sustituido de alcoxil, o un radical alquil sustituido de alquilamino, en el cual los grupos alquil tienen de 1 a

10.- 6 átomos de carbono.

El silano antes dicho, cuando se emplea en concentraciones de 0,1 a 2% en base al aglomerante fenólico y de dureza, aumenta la adherencia del aglomerante fenólico a las partículas del agregado de fundición.

15.-

El agregado, o sea, la arena, es generalmente el mayor constituyente y la porción de aglomerante relativamente en menor cantidad, generalmente menos del 10% y frecuentemente en proporción de 0,25 a 5% aproximadamente, siendo referidas estas cifras al peso del agregado. Aunque la arena empleada es preferen

20.-

temente arena seca, se permite una humedad del 1% aproximadamente en peso, referida al peso de la arena.

Esto es particularmente verdadero si el solvente empleado no es miscible en agua, o si se emplea un exceso de poliisocianato necesario para el fraguado, porque tal poliisocianato reaccionaría con el agua reduciendo así el efecto venenoso de dicha agua en el ion metálico. La mezcla de fundición resultante se moldea entonces al deseado macho o a la forma requerida, donde puede ser fraguada lenta o rápidamente a la temperatura ambiente.

25.-

El presente invento se ilustra por los siguiente ejemplos, en los cuales a menos que se indique de otra manera, todas las partes son por peso y todos los porcentajes son porcentajes de peso.

30.-



343525

Ejemplos de 1 a 10

Las mezclas de arena de fundición fueron preparadas - por combinación de 20 partes de resina fenólica identificadas después, 20 partes de acetato butílico, y los abajo indicados importes de una mezcla de di y trifenilmetano, di y triisocianato utilizable comercialmente como "Mondur MR" hasta mezcla uniforme, admitiendo después el aglomerante resultante con 2.000 partes de arena silicea, hasta que dicho aglomerante se distribuya en las partículas de arena.

5.-
10.- La mezcla de arena de fundición resultante, fué la obtenida en las pruebas standard AFS empleando dicho procedimiento standard.

Las muestras de ensayo resultantes fueron fraguadas - entonces por almacenamiento durante 20 horas a 125°F. Las muestras fraguadas fueron almacenadas en una atmósfera seca y a una atmósfera húmeda de 100% de humedad relativa del aire durante un período de dos horas antes de medir la resistencia a la tracción.

Se emplearon las siguientes resinas fenólicas:

Resina A

20.- Esta resina fué obtenida mezclando en un sistema de - reflujo 720 gr. de paraformaldehido, 1.014 gr. de fenol, 15 gr. de solución de naftenato de zinc (8%) y 120 mg de benceno. Este compuesto fué calentado en reflujo (103°C a 126°C). Después de 3 horas durante las cuales fueron destilados agua y benceno, se añadieron 150 ml. de dietilglicol dimetiléter y 10 ml. de benceno.

25.- Posteriormente fueron añadidos 150 ml. de éter después de una hora de reflujo suplementaria. Después de 4 horas, se añadieron 600 ml. de tetrahidrofurano para diluir el sistema resinoso. Se destilaron un total de 310 gr. de agua. La resina y el solvente, pesaron 2.520 gr. y la resina hallada fué un éter bencílico -

30.-

34352524



correspondiente a la fórmula III.

Resina B

Se repitió el procedimiento empleado para la resina A, excepto en el empleo de 15 gr. de solución de naftenato de -
5.- plomo (24%) en vez de naftenato de zinc. El reflujo fué continua-
do durante 6 horas a una temperatura de 105°C a 125°C sin adi-
ción de éter.

Se destiló un total de 298 ml. de agua. A la resina se añadieron 100 ml. de benceno durante el reflujo, y 575 ml. de
10.- isopropanol al fin del reflujo. La resina fundida fué un éter -
bencílico de tipo fenólico teniendo más bajo peso molecular que
la resina A, correspondiente a la fórmula III.

Resina C

Esta resina fué obtenida mezclando 292 gr. de fenol,
15.- 63 gr. de forma para, 2 gr. de naftenato de zinc y 100 gr. de -
tolueno. La mezcla de reacción en reflujo a 258°F y hasta 266°F,
fué mantenida 6,5 horas y entonces calentada a 380°F. La resina
resultante fué una resina de éter bencílico del tipo nocolac.

Los resultados se ilustran en la siguiente Tabla I.

20.-

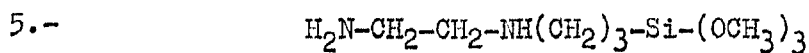
		<u>TABLA I</u>			
<u>Ejemplo</u>	<u>Resina</u>	<u>Isocianato Contenido Partes.</u>	<u>Exposición</u>	<u>Resistencia a la tracción en psi</u>	
	1	A	20	Seco	175
	2	A	20	100% H.R.	115
	3	A	10	Seco	235
25.-	4	A	10	100% H.R.	90
	5	B	20	Seco	185
	6	B	20	100% H.R.	170
	7	B	10	Seco	175
	8	B	10	100% H.R.	150
30.-	9	C	20	Seco	170
	10	C	20	100% H.R.	125

343525



Ejemplos 11 a 15

Fueron repetidos los procedimientos de los ejemplos de 1 a 10, excepto en el añadido del 1% de silano al aglomerante, teniendo la siguiente fórmula el silano:



se obtuvieron los siguientes resultados:

TABLA II

<u>Ejemplo</u>	<u>Resina</u>	<u>Partes de isocianato contenidas</u>	<u>Exposición</u>	<u>Resistencia a la tracción en psi</u>
10.- 11	B	20	Seco	360
12	B	20	100% H.R.	380
13	B	10	Seco	440
14	B	10	100% H.R.	340
15	B	5	Seco	450

15.- Ejemplos 16 a 24

En un recipiente fueron cargadas 62,5 libras de fenol, 46,5 libras de paraformaldehido, 0,95 libras de solución al 24% de naftenato de plomo en tolueno, y 4 libras de tolueno. El recipiente fué cerrado y calentado a temperaturas de 100° a 125°

20.- durante 3 horas. Durante este período de calentamiento, la presión fué mantenida de 2 a 4 psi, y descargándose el vapor de la vasija. Con esta corriente destila algo de tolueno. Se recogió un total de 24 libras de agua. Después de 3 horas se hizo un -

25.- fuerte vacío en la mezcla de reacción para quitar todo el tolueno originalmente añadido, añadiéndose 36,5 libras de acetato de celosolve a las 116 libras de resina obtenida. La resina fué del tipo de éter bencílico, como define la fórmula III.

A las partes de la solución de resina fueron entonces añadidos los catalizadores en las cantidades establecidas en

30.- la Tabla III.

343525



La solución de resina resultante fué entonces mezclada con 5.000 partes de arena silíceá Wedron hasta distribución uniforme, y la cantidad de solvente y poliisocianato indicada en la Tabla fué añadida y distribuida en la arena. El solvente empleado fué un solvente aromático comercialmente utilizable como "Solvesso-100", y el poliisocianato fué el "Mondur MR".

Fué determinada la vida del asiento de la mezcla de fundición y entre otros el tiempo entre la formación de la mezcla y el grado de reacción que previene la forma de una estructura coherente.

Las mezclas fundidas preparadas fueron formadas en muestras de ensayo de tensión AFS usando el procedimiento standard. La resistencia a la tracción de tales muestras fué determinada después de estar a la temperatura ambiente durante 2, 4 y 24 horas, y después de 16 horas a 125°F (A.C.). Los resultados obtenidos se expresan en la Tabla III.

TABLA III

Ejemplo	Catalizador	Catalizador (en partes)	Solución de resina (en partes)	Poliisocianato (en partes)	Solvente (en partes)	Vida del lecho (en minut.)	Resistencia a la tracción (en psi)			
							2 h.	4 h.	24 h.	A.C.
16	Acetato de fenil mercurio.	1,0	25	26	15	15	220	280	280	340
17	Naftenato de zinc	0,5	25	26	15	52	20	---	150	200
18	Naftenato de plomo	0,4	25	26	15	21	90	180	280	290
19	Naftenato de plomo	0,3	25	26	15	42	40	110	270	240
20	Naftenato de calcio	1,0	25	26	15	15	80	190	220	260
21	Naftenato de cobre	0,5	25	26	15	18	70	170	280	260
22	Octoato estannoso	0,4	25	26	15	25	70	150	160	270
23	Naftenato de manganeso.	1,3	25	26	15	34	70	190	190	300
24	Dilaurato dibutil estaño.	0,4	25	26	15	25	100	220	200	220



Los ejemplos precedentes han ilustrado la formación de los compuestos de resinas del presente invento, y su aplicación como aglomerante.

- Otros poliisocianatos para los mismos fines del des
- 5.- cubrimiento pueden ser empleados en vez de los poliisocianatos específicamente ilustrados en los ejemplos, y proporcionan resul
tados similares. Los compuestos de resinas formulados en los -
ejemplos anteriores, pueden además ser usados como vehículos de
revestimiento y forman enlaces cruzados de propiedades superio-
res exponiéndoles a la temperatura ambiente. Sin embargo no de-
10.- be limitarse la finalidad de la presente invención a los casos
específicos ilustrados, puesto que muchas variaciones y modifi-
caciones aparecerán claramente a los especialistas en el arte -
de la fundición.
- 15.- Descrita convenientemente la naturaleza de la Patén
te de Invención, como asimismo la forma de poderla llevar a la
práctica para convertirla en una realidad industrializable, se
hace constar que en la misma serán susceptibles de introducir -
todas aquellas modificaciones de detalle que las circunstancias
20.- y la práctica pudieran aconsejar, siempre y cuando que con las
variantes que se introduzcan, no se cambie, altere o modifique
la esencialidad del objeto descrito.

N O T A

- Se declara como de novedad y propiedad para todo el
- 25.- territorio español, el contenido de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

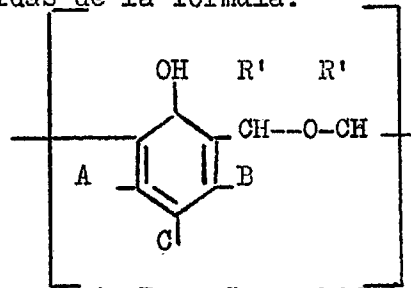
- 1ª.- Un compuesto de resina comprendiendo un comp
nente resinoso, un componente de dureza, y un agente de fragua-
do, llamado compuesto de resina comprendiendo una solución de -
30.- solvente orgánico de resina de éter bencílico; dicho componente

343525



de dureza comprendiendo un poliisocianato líquido conteniendo por lo menos dos grupos isocianato; y dicho agente de fraguado comprendiendo un metal ion.

5.- 2ª.- El compuesto aglomerante según reivindicación 1ª., donde la resina de éter bencílico tiene unidades repetidas de la fórmula:



10.-

en la cual A, B, y C son hidrógeno, radicales hidrocarburo, radicales oxihidrocarburo, o halógeno, y donde R' es un hidrógeno o un radical hidrocarburo de 1 a 8 átomos de carbono.

15.- 3ª.- El compuesto aglomerante según reivindicación 2ª., donde el aldehído es formaldehído.

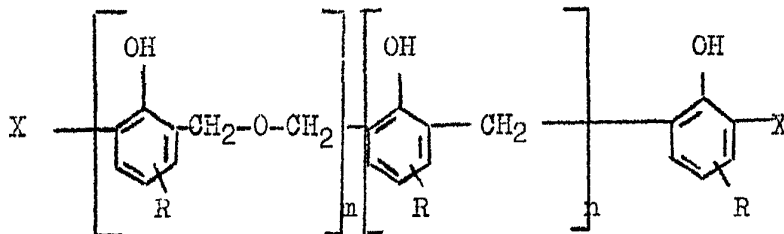
4ª.- El compuesto aglomerante según reivindicación 2ª., donde el aldehído es formaldehído, y A y B son hidrógeno, y C es un radical hidrocarburo.

20.- 5ª.- El compuesto aglomerante según reivindicación 2ª., donde el aldehído es formaldehído y A, B, y C son hidrógeno.

25.- 6ª.- El compuesto aglomerante según reivindicación 1ª., donde la resina de éter bencílico se obtiene por polimerización de un fenol y un aldehído en fase líquida en ausencia substancial de agua a la temperatura inferior a 130°C en presencia de concentraciones catalíticas de un ion metal.

29.- 7ª.- El compuesto aglomerante según reivindicación 1ª., donde la resina de éter bencílico tiene la fórmula general:

343525



- 5.- donde R es hidrógeno o un sustituyente meta fenólico del grupo hidroxilo del fenol, m y n son números cuya suma es por lo menos 2, y la proporción de m a n es por lo menos 1, y X es un hidrógeno o un grupo metilol, siendo la proporción molar de dicho grupo metilol al hidrógeno por lo menos 1.
- 10.- 8ª.- El compuesto aglomerante según reivindicación 7ª., donde R es un hidrógeno.
- 15.- 9ª.- El compuesto aglomerante según reivindicación 1ª., donde el poliisocianato es un poliisocianato aromático.
- 10ª.- El compuesto aglomerante según reivindicación 9ª., donde el poliisocianato es diisocianato de difenilmetano.
- 15.- 11ª.- El compuesto aglomerante según reivindicación 7ª., donde el poliisocianato es un poliisocianato aromático.
- 12ª.- El compuesto aglomerante según reivindicación 1ª., donde el metal ion es un ión metálico bivalente.
- 20.- 13ª.- El compuesto aglomerante según reivindicación 1ª., donde el metal ion es de la forma de una sal metálica, siendo el ácido de dicha radical sal un ácido carboxílico teniendo una constante de disociación superior a 1×10^{-8} .
- 25.- 14ª.- Una mezcla de fundición conteniendo arena como su mayor constituyente y una cantidad de aglomerante mayor del 10% referido al peso de la arena del aglomerante de la reivindicación 1ª..
- 27.- 15ª.- Una mezcla de fundición conteniendo arena como

343525



343525

mo su mayor constituyente y una cantidad de aglomerante superior al 10% referido al peso de la arena del aglomerante de la reivindicación 7ª..

5.- 16ª.- "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER COMPUESTOS DE AGLOMERANTE DE FUNDICION; COMPUESTOS DE RESINA Y PROCESO PARA SU USO".

9.- Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente Memoria que consta de VEINTICUATRO hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 28 de julio de 1.967

E. GONZALEZ VACAS
P.R.P.