

343586



343586

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 ASHLAND OIL & REFINING COMPANY, en  
tidad estadounidense, establecida en MINNEAPOLIS, MINNESOTA, 55440  
109 SOUTH SEVENTH STREET, cuya Patente se refiere a:

"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER AGLOMERANTES DE FUNDICION Y PROCESO -  
DE SU EMPLEO".

...oOo...

M E M O R I A   D E S C R I P T I V A

El invento se relaciona en general con:

- 5.- A) La preparación de un compuesto aglomerante, particularmente --  
apropiado para la fundición, que se obtiene añadiendo una resi-  
na fenólica a un polisocianato, efectuándose después el enlace a  
través de la mezcla con una amina terciaria.
- 10.- B) El presente invento, concierne a la composición del aglomeran-  
te y los métodos para fraguar tales compuestos aglomerantes. En -  
otro aspecto, el presente invento describe la utilidad del aglome-  
rante en la fabricación de machos de fundición templados o endure-  
cidos a la temperatura ambiente.

343586



Aun en otro aspecto, el presente invento describe -  
la mezcla de un agregado de fundición, tal como la arena, y de un  
aglomerante a base de resinas fenólicas y poliisocianatos, los -  
cuales formando una masa coherente con el agregado, pueden fraguar  
5.- se a la temperatura del ambiente, preferentemente empleando un -  
agente gaseoso de fraguado. Esta solicitud es una continuación par-  
cial de la demanda de patente estadounidense nº. 569.106 deposita-  
da el 1 de agosto de 1.966.

En el arte de la fundición, los machos empleados pa-  
10.- ra la fundición de metales, se preparan por la mezcla de un mate-  
rial de aportación tal como la arena, la cual se combina con una  
cantidad de aglomerante polimerizable o fraguable. Frecuentemente  
se incluyen en esta mezcla cantidades menores de otros materiales  
tales como óxido de hierro, fibras de lino o similares. El aglome-  
15.- rante permite a tal mezcla de fundición ser moldeada o configura-  
da a la forma deseada, manteniéndose después una forma estructural  
con economía propia.

Como material de aportación se emplea tradicionalmen-  
te la arena. Después de que dicha arena y el aglomerante han sido  
20.- mezclados, la mezcla resultante de fundición es apisonada, espon-  
jada e introducida en el modelo, adquiriendo la forma definida por  
las superficies adyacentes de dicho modelo.

Empleando entonces un catalizador, como cloro o bi-  
óxido de carbono, y/o empleando el calor, el aglomerante se poli-  
25.- meriza, por lo cual la arena de fundición mezclada sin fraguar, ad-  
quiere un estado duro, sólido, y fraguado.

Este temple o endurecimiento puede lograrse con el  
modelo original en una cámara de gas o con los modelos fijos. Véan-  
se las patentes U.S. 3,145,138 y 3,121,368, las cuales ilustran -  
30.- el arte de la técnica anterior.

343586

29



Las resinas fenólicas constituyen una clase de resinas compuestas de endurecimiento o fraguado bien conocidas, empleadas como aglomerantes en el arte de la fundición. Ambas, el tipo "novolac" de fenolaldehído, y las resinas "resol" o "Grado-A", han sido usadas en este tipo de aplicación.

Las resinas "novolac" son solubles y fusibles, y en ellas el polímero de cadena tiene grupos fenólicos. Se preparan tradicionalmente por condensación de fenoles con aldehídos, empleando ácidos catalíticos, y un exceso molar de fenol sobre aldehído.

10.- Las resinas "novolac" pueden ser fraguadas por productos insolubles e infusibles por adición de una fuente de formaldehído, tal como el hexametileno tetramina o su forma-para.

Las resinas Resol o Resitol, siendo esta última la forma más altamente polimerizada de una resina Resol, son preparadas generalmente empleando un catalizador alcalino con exceso de aldehído, resultando polímeros de estructura altamente ramificada y por tanto con alta concentración de grupos finales de alquilo.

Como cada grupo alquilo constituye un lugar potencial de enlace cruzado, las resinas Resol y Resitol pueden convertirse por enlace cruzado en polímeros infusibles por calentamiento.

Los monómeros más corrientemente usados para ambos tipos de resina, el Resol y el novolac, son los fenoles, por ejemplo el hidroxibenceno y el formaldehído.

25.- Aunque la resina novolac y la resina resol tienen ventajas e inconvenientes correspondientes a su diferente estructura polimérica, en sus aplicaciones como aglomerantes de fundición están sujetas ambas a la falta o a la necesidad de calor, para alcanzar la forma de fundición fraguada.

30.- Frecuentemente es necesario conservar los modelos -

343586



- en verde en el molde original durante el período de calentamiento, porque muchos aglomerantes de fraguado por calor no comunican suficiente resistencia en verde para lograr machos que mantengan la forma deseada sin apoyo exterior hasta el momento que pueda -
- 5.- ser efectuado el fraguado final. En un intento para preparar machos sin necesidad de emplear calor, se han hecho primeramente - varios ensayos para preparar aglomerantes capaces de fraguar a - la temperatura ambiente, o sea, a temperaturas aproximadas de 45-120°F, y más corrientemente entre 60 y 90°F. Se han sugerido
- 10.- como aglomerantes, una variedad de materiales, pero estos han presentado muchos fallos. La deficiencia o inconveniente que primeramente se manifestó en el arte de ag-lomerar para llegar al fraguado a la temperatura ambiente, consistió en una falta de aptitud para proporcionar rápidamente resistencia en verde o resistencia
- 15.- para desmoldeo del macho, una falta de resistencia a la tracción, una vida intolerablemente corta de los lechos de la mezcla de fundición, una alta toxicidad y falta de aptitud para combinar adecuadamente con todos los agregados de fundición, una gran sensibilidad a la humedad, contaminación de la fundición, y la creación de burbujas ocluidas en la fundición.
- 20.-

Aunque algunos de los aglomerantes desarrollados capaces de fraguar o endurecer machos a la temperatura ambiente, proporcionaron rápidamente suficiente resistencia en verde para permitir separar el macho del modelo, se necesita generalmente un período adicional de más de 24 horas para que el macho llegue a fraguar y sea suficientemente fuerte para poder ser usado en la fundición de metales.

25.-

Es objeto del presente invento proporcionar compuestos aglomerantes y métodos para el fraguado de tales aglomerantes.

30.- Otro objeto adicional del presente invento, es pro-

343586



porcionar compuestos aglomerantes, los cuales están caracterizados por su aptitud para fraguar rápidamente a la temperatura ambiente cuando se usan en mezclas de fundición, y los cuales además tienen una o varias propiedades siguientes:

- 5.- a) Resistencia a la humedad.
- b) Alta resistencia a la tracción.
- c) Facultad de adherencia a algún agregado empleado corrientemente en el arte de la fundición.
- d) Aptitud para proporcionar un excelente nivel de moldeo o plasticidad a la mezcla de fundición de arena conteniendo la composición del aglomerante original.
- 10.- e) Una duración de vida adecuada para los apoyos, que generalmente es independiente de la velocidad de fraguado.
- f) Aptitud para formar machos de los que resulten excelentes fundiciones por reducción o eliminación de los problemas generales de los aglomerantes convencionales con secados por aire, grietas superficiales y contaminación superficial.
- 15.-

Es también otro objetivo del presente invento, el

- 20.- proporcionar mezclas de fundición basadas en compuestos aglomerantes originales.

Aún otro objetivo más del invento, es proporcionar un proceso para la producción de machos y otras formas de fundición para mezclas, incorporando el nuevo compuesto aglomerante -

- 25.- objeto de la presente invención.

También es otro objetivo del repetido invento presente, obtener productos fundidos conteniendo compuestos aglomerantes en forma de fraguados.

Otros objetivos aparecerán en las siguientes descripciones y reivindicaciones.

- 30.-

343586

29



Ampliando la descripción diremos que la composición del aglomerante de la presente invención, está constituida por resinas fenólicas disueltas en sistemas no acuosos, las cuales han sido combinadas con suficiente poliisocianato para efectuar enlaces cruzados y ser fraguadas con amina terciaria.

Aunque es bien sabido que los isocianatos reaccionan con las resinas fenólicas para producir enlaces cruzados, se calienta generalmente para dar lugar a que el isocianato reaccione con la resina fenólica o bien a través del grupo fenol hidroxilico o a través del grupo metilol, para alcanzar la formación de los bonds enlaces cruzados de uretano.

Según el presente invento, los compuestos aglomerantes se proporcionan para fraguar a la temperatura ambiente. Las resinas fenólicas como se indica antes, han sido ampliamente usadas como aglomerantes de fundición.

Sin tener en cuenta si se emplea una resina tipo resol o tipo novolac, el fraguado de tales resinas necesita calor. La resina novolac requiere además un agente de fraguado preferentemente de forma formaldehida, tal como la hexamtilenotetramina.

Se requiere una considerable cantidad de calor para lograr en las resinas novolac el enlace cruzado. Las resinas resol por otra parte, aunque capaces de un rápido fraguado, a elevadas temperaturas son menos activas como compuestos aglomerantes, ya que normalmente contienen grandes cantidades de agua, pudiendo dar lugar a la formación de burbujas de vapor, son inestables térmicamente y tienen una estructura ramificada que las hace relativamente insolubles y difíciles para emplear como revestimiento uniforme de las partículas de arena.

Tales revestimientos uniformes son necesarios para la afinidad del agregado y para la formación de machos de acepta-

- 7 -  
343586 29



ble resistencia a la tracción.

El uso de poliisocianatos sólo como aglomerante de machos, no es suficiente para machos que deban tener suficiente resistencia a la tracción para ser empleados en la mayoría de las

5.- aplicaciones industriales.

Además, como la cantidad de poliisocianatos en una mezcla de fundición aumenta, existe una tendencia en la fundición a aumentar las burbujas ocluidas. Se cree generalmente que estas burbujas están en relación con la cantidad de nitrógeno presente

10.- en el aglomerante. En el compuesto de la presente invención, sin embargo, la cantidad de poliisocianato es la suficiente para evitar los problemas de toxicidad y la formación de burbujas ocluidas.

Los compuestos aglomerantes del presente invento, son utilizados generalmente como sistema de dos dosis o paquetes,

15.- comprendiendo un paquete la resina componente, y el otro paquete el compuesto de endurecimiento, siendo este elemento de dureza - una solución orgánica solvente de una resina fenólica no acuosa, que consta de un poliisocianato líquido teniendo como mínimo dos

20.- grupos isocianato por molécula. En el momento del empleo, el contenido de los dos paquetes puede ser combinado y entonces se mezclan en el agregado de arena, o bien los paquetes pueden ser sucesivamente mezclados con el agregado de arena. Después de que - haya sido hecha la distribución uniforme del aglomerante en las

25.- partículas de arena, la mezcla de fundición resultante se moldea a la forma deseada. El fraguado o endurecimiento de la forma moldeada, se realiza pasando una amina terciaria a través de la forma del molde. Empleando la composición aglomerante del presente invento, puede efectuarse el fraguado en menos de un minuto.

Puesto que sólo son necesarias muy pocas cantidades

30.- de concentraciones catalíticas de la amina para efectuar un rápido

343586<sup>2</sup>



967

do fraguado, pueden volatilizarse pequeñas cantidades de amina terciaria en corriente de gas inerte, tal como el nitrógeno o el aire, pasando la corriente a través de la forma del molde.

El gas que no interviene en la reacción, es considerado como "un gas inerte" para los fines del presente invento. Considerando la naturaleza de los poros de la mezcla de fundición formada, son necesarias presiones de gas relativamente bajas para que el gas alcance la penetración de la forma moldeada:

Puede emplearse cualquier resina fenólica sustancialmente exenta de agua y soluble en un solvente orgánico. El término "resina fenólica" como se emplea aquí, sirve para definir un producto polimero de condensación, obtenido por la reacción de un fenol con un aldehído. Los fenoles empleados en la formación de resinas fenólicas, son generalmente todos los fenoles no sustituidos anteriormente empleados en la formación de resinas fenólicas, y otros con dos posiciones orto, o una posición orto y otra para, no sustituidas, necesarias para la reacción de polimerización.

Pueden sustituirse alguno, todos, o ninguno de los átomos de carbono remanentes de la cadena del fenol. La naturaleza de los sustituyentes puede variar ampliamente, pero sólo es preciso que el sustituyente no interfiera la polimerización del aldehído con el fenol en la posición orto.

Los fenoles sustituidos empleados en la formación de resinas fenólicas, son : fenoles sustituidos alquil, fenoles sustituidos aril, cicloalquil, alquenil, alcoxil, ariloxil y halógenos. Los anteriores sustituyentes contienen de 1 a 26 átomos de carbono, preferible de 1 a 6.

Como ejemplos específicos de fenoles adecuados, aparte de los fenoles preferentemente no sustituidos, se emplean:

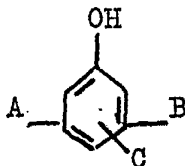
343580



m-cresol, p-cresol, 3,5-xilenol, 3,4-xilenol, 2,3,4-trimetilfenol, 3-etilfenol, 3,5-dietilfenol, p-butilfenol, 3,5-dibutilfenol, p-amilfenol, p-cicloexilfenol, p-octilfenol, 3,5-dicicloexilfenol, p-fenilfenol, p-crotilfenol, 3,5-dimetoxilfenol, 3,4,5-trimetoxilfenol, p-etoxifenol, p-butoxifenol, 3-metil-4-metoxifenol, y p-fenoxifenol.

Tales fenoles pueden representarse por la fórmula general:

10.-



donde A, B, y C son hidrógenos, radicales hidrocarburos, radicales oxihidrocarburos o halógenos. Los fenoles preferidos son los no sustituidos en las posiciones para y orto.

15.-

El fenol preferido entre todos es el fenol no sustituido como el hidroxibenceno. El aldehído que ha reaccionado con el fenol, puede comprender algunos de los empleados hasta ahora en la formación de resinas fenólicas, tales como el formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, furfuraldehído y benzaldehído.

20.-

En general los aldehídos empleados tienen la fórmula  $R'CHO$  en donde  $R'$  es un hidrógeno o un radical hidrocarburo de 1 a 8 átomos de carbono. El aldehído preferible es el formaldehído.

25.-

Las resinas fenólicas empleadas en los compuestos aglomerantes, pueden ser o bien resol, o "grado A" o resina novolac. Las resinas resitol o grado B, las cuales son la forma más altamente polimerizada de las resinas resol, no son generalmente convenientes.

30.-

La resina fenólica empleada, debe de ser líquida



343586

o soluble en solvente orgánico. La solubilidad en solvente orgánico es conveniente para alcanzar una distribución uniforme del aglomerante en el agregado.

La ausencia substancial de agua en la resina fenólica, es conveniente en vista de la reactividad del compuesto -  
5.- aglomerante del presente invento.

El término "no acuoso" o "substancialmente exenta de agua" como se emplea aquí, sirve para definir una resina fenólica que contiene menos del 5 % de agua y preferible menos del -  
10.- 1 % en proporción al peso de la resina.

Aunque ambas resinas, la resol y la novolac, pueden ser empleadas en los aglomerantes del presente invento, y cuando se mezclan con poliisocianato y otros agregados de fundición y -  
15.- fraguan por el empleo de una amina terciaria forman machos de su eficiente resistencia, teniendo también otras propiedades interesantes para aplicaciones industriales; las resinas novolac son -  
preferibles a las resinas resol.

Muchas resinas resol son difícilmente solubles en solventes orgánicos, y por esto no permiten un revestimiento uni-  
20.- forme de las partículas agregadas. Además las resinas resol se preparan generalmente en medio acuoso y en deshidratación contienen 10 % o más de agua.

Las resinas novolac tienen generalmente una estructura lineal, siendo de esta manera más fácilmente solubles en sol-  
25.- ventos orgánicos. A causa de su alta peso molecular y ausencia de grupos metilol, las resinas novolac pueden además deshidratarse completamente. Las resinas novolac preferidas son aquéllas en las que el fenol es polimerizado a través de dos posiciones orto.

La preparación de las resinas novolac es conocida  
30.- en el arte de la fundición y por este motivo no nos referimos -



343586

aquí específicamente a ello.

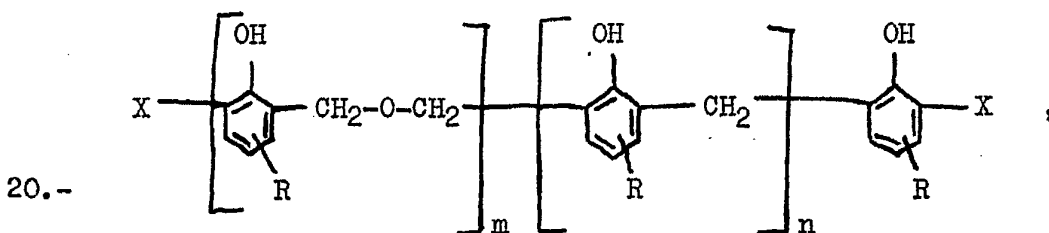
Las resinas fenólicas particularmente preferidas, son productos de condensación de un fenol de fórmula general:



en donde A, B y C son hidrógenos, radicales hidrocarburos, radicales oxihidrocarburos o halógenos, con un aldehído de fórmula general R'CHO, donde R' es hidrógeno o un radical hidrocarburo de

10.- 1 a 8 átomos de carbono preparado en fase líquida en condiciones substancialmente anhidras a la temperatura aproximada de 130°C., en presencia de concentraciones catalíticas de un ion metal disuelto en un medio de reacción.

La preparación y las características de estas resinas han sido establecidas detalladamente en sus aplicaciones en la serie nº. 536.180 del 14 de marzo de 1966. En su forma preferida, estas resinas tienen la fórmula general:



25.- donde R es un hidrógeno o un fenol de sustitución meta, para el grupo fenólico hidroxil, la suma de m y n es por lo menos 2 y la proporción de m a n por lo menos 1, siendo X un grupo final que consiste en hidrógeno y metilol, siendo la proporción molar entre dicho metilol e hidrógeno de los grupos finales, por lo menos 1. El componente de resina fenólica de compuestos aglomerantes, como se indica antes, es generalmente empleado en forma de una solución de solvente orgánico. La naturaleza y el efecto del solvente, se describirá más específicamente a continuación.

30.-

- 12 -  
343586



- La cantidad de solvente empleado sería suficiente para permitir en un compuesto aglomerante un revestimiento uniforme del agregado y una reacción uniforme de la mezcla. Las concentraciones del solvente específico para las resinas fenólicas,
- 5.- variarán en función de las resinas fenólicas empleadas y su peso molecular. En general la concentración de solvente será del orden del 80 % en peso de la solución de resina, preferible del 20 al 80 %. Es conveniente conservar la viscosidad del primer componente a menos de X-1 de la escala Gardner-Holt.
- 10.- El segundo componente o dosis del nuevo compuesto aglomerante, comprende un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático, teniendo preferentemente de 2 a 5 grupos de isocianato.
- Si se desea, pueden emplearse mezclas de poliisocianatos.
- 15.- Con menor grado de preferencia pueden emplearse prepolímeros de isocianato formados por reacción de un exceso de poliisocianato con alcohol polihídrico, es decir, un prepolímero de diisocianato de tolueno y etilenglicol.
- Son convenientes los poliisocianatos que comprenden
- 20.- los alifáticos tales como diisocianato de hexametileno, poliisocianatos alicíclicos tales como el diisocianato 4,4'-diciclohexilmetano y los poliisocianatos aromáticos como el diisocianato 2,4' y 2,6 de tolueno, el diisocianatodifenilmetil, y los derivados del dimetil.
- 25.- Otros ejemplos posteriores de poliisocianatos, son los diisocianatos de naftaleno -1,5, el triisocianato de trifenilmetano, el diisocianato de xelileno, y los derivados del metil, isocianatos de polimetilenoprolifenol, diisocianato 2,4 del clorofenileno y similares.
- 30.- Aunque todos los poliisocianatos reaccionan con la

343586



2 1967

resina fenólica para formar una estructura polímera de enlace cruzado, los poliisocianatos preferidos son los poliisocianatos aromáticos, y particularmente el diisocianato de difenilmetano, el triisocianato de trifenilmetano, y las mezclas de

5.- los mismos.

El poliisocianato se emplea con suficiente concentración para lograr el fraguado de la resina fenólica. En general el poliisocianato empleado será del orden de 10 a 500 del porcentaje de poliisocianato referido al peso de la resi-

10.- na fenólica.

Preferentemente se emplea de 20 a 300 por ciento del peso de poliisocianato.

El poliisocianato se emplea en forma líquida. Los poliisocianatos líquidos pueden emplearse en forma pura (sin - diluir). Los poliisocianatos sólidos o viscosos, se emplean en forma de soluciones orgánicas solventes, estando presente el -

15.- solvente en una proporción del 80 % por peso de la solución.

Aunque el solvente empleado en combinación con una resina fenólica o el poliisocianato, o ambos componentes, no entran en proporción importante en las reacciones entre el isocianato y la resina fenólica en presencia del agente de fraguado, sin embargo, pueden afectar a la reacción. De esta manera la diferencia en la polaridad entre el poliisocianato y la resina fenólica, restringe o limita la elección de solventes -

20.- en los cuales ambos componentes son compatibles. Tal compatibilidad es necesaria para lograr la reacción completa y el fraguado del aglomerante del presente invento.

Los solventes polares de tipo prótico o aprótico, son buenos solventes para la resina fenólica, pero tienen compatibilidad limitada con los poliisocianatos. Los solventes -

30.-



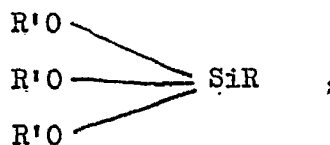
aromáticos, aunque compatibles con los poliisocianatos, son menos compatibles con las resinas fenólicas. Es sin embargo preferible emplear combinaciones de solventes, y particularmente combinaciones de solventes aromáticos y polares.

- 5.- Los solventes aromáticos convenientes, son el benceno, tolueno, xileno, etilbenceno y mezclas. Los solventes aromáticos preferibles, son solventes mezclados que tienen un contenido aromático de al menos 90 %, y un punto de ebullición del orden de 280° a 450°F. El solvente polar no sería íntegramente polar si llega a ser incompatible con el solvente aromático. Los solventes polares adecuados son generalmente aquellos que han sido clasificados como solventes acoplados y comprenden el furfural, furfural-alcohol, acetato de celosolve, butil celosolve, butilcarbitol, diacetona alcohol, y "Texanol". El furfural alcohol, es particularmente preferido.

Los compuestos aglomerantes se combinan, y entonces admiten con arena o agregados similares de fundición, la forma de mezcla fundida, o bien la mezcla fundida puede también ser formada por mezcla sucesiva del componente con los añadidos.

- 20.- Los métodos de distribución del aglomerante en las partículas añadidas, son bien conocidos por los expertos del arte de fundir.

- La mezcla fundida puede a opción, contener otros ingredientes tales como óxido de hierro, fibra de lino, cereales de madera, brea, harina refractaria y similares. Un aditivo conveniente para el compuesto aglomerante del presente invento, son ciertos tipos de arena, es el silano, de fórmula general:



30.-



743586

en donde R' es un radical hidrocarburo y preferentemente 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 -  
5.- tienen de 1 a 6 átomos de carbono.

El silano antes dicho cuando se emplea en concentraciones de 0,1 a 2 % referido al aglomerante fenólico y de endurecimiento, mejora la adherencia de dicho aglomerante fenólico a las partículas agregadas a la fundición.

- 10.- El agregado, por ejemplo arena, es generalmente el mayor constituyente, la parte aglomerante es relativamente pequeña, generalmente menos del 10 % y frecuentemente del orden de 0,25 a 5 % aproximadamente, estando estas cifras referidas al peso del agregado. Aunque la arena empleada es preferentemente arena seca, puede tolerarse una humedad del 1 % en peso aproximadamente referida al peso de la arena. Esto es particularmente importante si el solvente empleado no es miscible con el agua, o si se emplea un exceso de poliisocianato necesario para el fraguado, puesto que tales excesos de poliisocianato reaccionarían con el agua.

La mezcla fundida resultante, es entonces moldeada dentro del modelo a la forma deseada, pudiendo después ser rápidamente fraguada por contacto con una amina terciaria.

- El proceso actual de fraguado puede cumplirse suspendiendo una amina terciaria en una corriente del gas que tenga la amina terciaria a suficiente presión para penetrar la forma del molde hasta que la resina haya sido fraguada o endurecida. El compuesto aglomerante del presente invento, requiere un tiempo de fraguado extraordinariamente corto para alcanzar una resistencia a la tracción aceptable, detalle éste de -  
25.-  
30.-



extrema importancia comercial. Los tiempos óptimos de fraguado se han establecido ya experimentalmente. Puesto que sólo las concentraciones catalíticas de la amina terciaria son necesarias para producir fraguado, generalmente un vapor muy diluído

5.- es suficiente para efectuar el fraguado. Sin embargo, concentraciones con exceso de amina terciaria superiores a las necesarias para lograr el fraguado, no son desfavorables para el producto fraguado resultante.

Puede emplearse la corriente de gas inerte por ejemplo aire o nitrógeno, conteniendo de 0,01 a 5 % por volumen de amina terciaria. Normalmente las aminas terciarias gaseosas, pueden ser pasadas a través del molde como tales o en forma diluída.

10.-

Las aminas terciarias convenientes son las aminas terciarias tales como la trimetilamina. Sin embargo, las aminas terciarias normalmente líquidas, como la trietilamina, son igualmente adecuadas en forma volátil o en suspensión en un medio gaseoso, siendo entonces pasadas a través del molde.

15.-

Aunque el amoniaco, las aminas primarias y las aminas secundarias tienen una cierta actividad de fraguado a la temperatura ambiente, la reacción es considerablemente inferior a la de las aminas terciarias.

20.-

Funcionalmente las aminas substituídas como la amina de dimetiletanol, tienen la misma finalidad que las aminas terciarias, y pueden ser empleadas como agentes de fraguado. Los grupos funcionales, los cuales no interfieren la acción de la amina terciaria, son los grupos hidroxil, alcoxil, amino, y grupo alquilamino, así como los grupos cetoxi, tio, y similares.

25.-

Los compuestos aglomerantes del presente invento,

30.-



han sido principalmente definidos o ilustrados en función de -  
su empleo en el arte de la fundición.

Aunque los compuestos aglomerantes son particular  
mente adecuados para esta aplicación, los aglomerantes pueden

- 5.- emplearse también como adherentes y para revestimientos. En es  
tas aplicaciones, generalmente es conveniente emplear una ami  
na como la piridina, o una amina oxidante, la cual cataliza de  
forma similar la reacción entre la resina fenólica y el poliiso  
cianato, aunque reduce la proporción a la cual permite su incor  
10.- poración al compuesto.

El proceso en el cual se emplea el aglomerante -  
del presente invento, es nuevo, pero no se limita necesariamen  
te a las resinas fenólicas descritas.

- Así por ejemplo, otras resinas conteniendo otros  
15.- grupos hidroxil, tales como copolímeros de estireno y alil al  
cohol, resultan fraguadas en las formas de fundición conteniend  
do el aglomerante, cuando se emplean en el proceso descrito en  
vez de las resinas fenólicas. Sin embargo, se obtienen propie  
dades netamente superiores cuando se usan las resinas fenólicas  
20.- ya descritas.

El presente invento, se ilustra después con los  
siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcenta  
jes, están indicados por pesos, si no se conviene de otro modo.

Ejemplos de 1 a 20

- 25.- Las mezclas de arena de fundición, fueron prepa  
radas por combinación de 20 partes de resina fenólica identifi  
cadas después, 20 partes de acetato butílico, y los abajo indi  
cados importes de una mezcla de di y trifenilmetano, di y trii  
socioanato utilizable comercialmente como "Mondur MR" hasta mez  
30.- cla uniforme, admitiendo después el aglomerante resultante con

- 18 -  
343586



2.000 partes de arena silíceas, hasta que dicho aglomerante se distribuya en las partículas de arena.

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

Las muestras de ensayo resultantes fueron entonces fraguadas por tratamiento con trietilamina. Tratando las -  
muestras con trietilamina en corriente de aire, fué burbujeada trietilamina a través del líquido y pasado a través de muestras  
10.- de ensayo durante un período de 60 segundos.

Las muestras fraguadas fueron almacenadas en una atmósfera seca o en una atmósfera de 100 % de humedad relativa al aire, durante un período de 2 horas antes de medir la resistencia a la tracción.

15.- Se han empleado las resinas fenólicas siguientes:

Resina A

Esta resina fué obtenida mezclando en un sistema de reflujo 720 gr. de paraformaldehído, 1.014 gr. de fenol, 15 gr. de solución de naftenato de zinc (8%) y 120 mg.  
20.- 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 dietilenglicol dimetiléter y 10 ml. de benceno. Posteriormente fueron añadidos 150 ml. de éter después  
25.- de 1 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 tipo fenólico.

30.- Resina B

Se repitió el procedimiento empleado para la resina A,



excepto en el empleo de 15 gr. de solución de naftenato de plomo (24 %) en vez de naftenato de zinc. El reflujo fué continuado durante 6 horas a una temperatura de 105°C a 125°C sin adición de éter.

- 5.- 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 isopropanol al fin del reflujo. La resina fundida fué un éter bencílico de tipo fenólico teniendo más bajo peso molecular que la resina A.

10.- Resina C

Esta resina fué obtenida mezclando 292 gr. de fenol, 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 o-o-fenolformaldehído del tipo novolac.

15.-

Resina D

Un tipo comercial de resina utilizable como fenol formaldehído catalizada por ácido (Synco 2.898 C) tipo novolac.

20.-

Resina E

Resina utilizable comercialmente tipo novolac reactivo de aceite (Synco 640) obtenida por p-t-butilfenol y formaldehído.

25.-

Los resultados se ilustran en la siguiente Tabla I.

...//...

343586

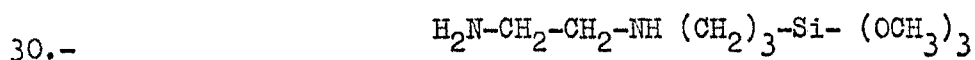


TABLA I

<u>Ejemplo</u>	<u>Resina</u>	<u>Isocianato Contenido Partes</u>	<u>Exposición</u>	<u>Resistencia a la tracción en psi</u>	
5.-	1	A	20	Seco ,	320
	2	A	20	100% R.H.	30
	3	A	10	Seco	220
	4	A	10	100% R.H.	30
	5	B	20	Seco	340
10.-	6	B	20	100% R.H.	20
	7	B	10	Seco	220
	8	B	10	100% R.H.	20
	9	C	70	Seco	290
	10	C	20	100% R.H.	10
15.-	11	C	10	Seco	70
	12	C	10	100% R.H.	45
	13	D	20	Seco	250
	14	D	20	100% R.H.	35
	15	D	10	Seco	140
20.-	16	D	10	100% R.H.	20
	17	E	20	Seco	260
	18	E	20	100% R.H.	10
	19	E.	10	Seco	90
	20	E	10.	100% R.H.	2

25.- Ejemplos de 21 a 29

Fueron repetidos los procedimientos de los ejemplos 1 a 20, excepto en que se añadió al aglomerante el 1 % del silano de fórmula:





343586

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>
5.-	21	B	20	Seco	520
	22	B	20	100% R.H.	430
	23	B	10	Seco	320
	24	B	10	100% R.H.	240
10.-	25	B	5	Seco	220
	26	B	5	100% R.H.	300
	27	D	10	100% R.H.	230
	28	D	5	Seco	190
	29	D	5	100% R.H.	180

15.- Ejemplo 30

Fué repetido el procedimiento de los ejemplos 1 a 20 usando resina B, 20 partes de poliisocianato, trietilamina, y un gas de fraguado durante 90 segundos.

20.- La resistencia a la tracción de la barra de prueba, fué de 390 psi. En una variante de este procedimiento la barra de ensayo fué fraguada por aire burbujeante a través de dietilamina. La barra resultante tenía una resistencia a la tracción de 20 psi. En una tercera variante, la resistencia de la barra fué obtenida por NH<sub>3</sub> soplado a través de dicha barra.

25.- La barra resultante tenía una resistencia a la tracción de 60 psi.

Ejemplo 31

30.- El procedimiento de los ejemplos 1 a 20 fué repetido empleando en vez de poliisocianato "Mondur MR", un polimetileno polifenil isocianato, utilizable comercialmente como -



"Papi". Las barras de ensayo fueron fraguadas por tratamiento con trietilamina, como se ha descrito. Empleando 20 partes de poliisocianato, se obtuvo una resistencia a la tracción de 320 psi. Empleando 10 partes de poliisocianato, la resistencia a la tracción de la barra de ensayo fué de 250 psi.

Ejemplos 32 a 39

En un recipiente fueron cargadas 62,5 libras de fenol, 46,5 libras de paraformaldehído, 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°C durante 3 horas. Durante este período de calentamiento, la presión fué mantenida de 2 a 4 psi, y descargándose se el vapor de la vasija. Con esta corriente destila algo de tolueno. Fué recogido un total de 24 libras de agua. Después de 3 horas se hizo un fuerte vacío en la mezcla de reacción para quitar todo el tolueno originalmente añadido, siendo añadidas 36'5 libras de furfuril alcohol a las 116 libras de resina obtenida. La resina fué del tipo de éter bencílico.

La resina fué diluída con solvente como se indica en la Tabla III en la "Parte A" y mezclada con 5.000 partes de arena en un mezclador Hobart durante 2 minutos. La mezcla de arena resultante fué entonces añadida al "Mondur MR" en las cantidades indicadas disuelta en solventes mostrados en la "Parte B".

La mezcla fué agitada durante otros dos minutos y soplada entonces en un "Redfort" primero a presión de 100 psi para formar muestras de machos. Tan pronto como las muestras fueron formadas, se gasearon pasando nitrógeno a presión aproximada de 81 psi a través de trietilamina líquido y después cargando la muestra de macho a presión de 20 a 40 psi aproxi-



343586

madamente a través de agujeros soplados. Las muestras fueron gaseadas 10 segundos permaneciendo en la máquina de formar - muestras durante un plazo suplementario de un minuto antes de retirarse.

5.- Algunas de las mezclas al gasear fueron cocidas a 375°F durante 15 minutos, y de éstas algunas fueron expuestas durante 2 horas a una humedad relativa de 100 % a la temperatura ambiente. Se midieron las resistencias a la tracción en los tres tipos de muestra, las cuales se expresan en la -

10.- Tabla III a continuación.

TABLA III

PARTE A

	<u>Ejemplo</u>	<u>Resina</u>	<u>Furfuril alcohol</u>	<u>Furfural</u>
15.-	32	17,5	7,5	-
	33	17,5	7,5	-
	34	17,5	7,5	-
	35	17,5	7,5	-
	36	17,5	7,5	5
20.-	37	17,5	3,3	4,3
	38	17,5	7,5	5
	39	15,8	6,8	5

PARTE B

	<u>Ejemplo</u>	<u>Furfural</u>	<u>Solvente aromático(2)</u>	<u>Mondur MR</u>
25.-	32	5	19,8	25,2
	33	5	22,6	23
	34	5	25,4	19,6
	35	-	22	28
	36	-	20	30
30.-	37	-	22	28
	38(1)	-	20	25
	39	-	22,5	25

Continúa PAPI

343586



RESISTENCIA A LA TRACCION (en psi)

	<u>Ejemplo</u>	<u>Gaseado</u>	<u>Gaseado y cocido</u>	<u>Gaseado cocido y con exposicion</u>
	32	260	430	185
	33	220	380	190
	34	195	330	160
5.--	35	320	450	180
	36	325	490	200
	37	335	495	275
	38	280	440	200
	39	295	440	250

10.--

(1).--En vez de "Mondur MR" se emplea otro poliisocianato utilizable comercialmente como "Kaiser NCO-120".

(2).--Utilizable comercialmente como "Solvessol-100".

Ejemplo 40

15.--

Fué repetido el procedimiento del ejemplo 36 usando los poliisocianatos comerciales siguientes: "Baydimur K-88", "Suprasec DN", "PAPI", "Desmodur 44V", "Kaiser NCO-20" y "Carwinate 390 P". En todos ellos, la resistencia a la tracción de las muestras fué del orden de 250-350 psi.

20.-- Ejemplos 41-45

Empleando el procedimiento de los ejemplos 31-39, fueron evaluados diferentes tipos de resina fenólica.

Se emplearon las siguientes resinas:

Resina A

25.--

Resina novolac catalizada por ácido benzoico preparada con formaldehído acuoso en proporción de formaldehído a fenol de 0,8.

Resina B.

30.--

Resina novolac catalizada por borato de zinc, prepara



da con formaldehido acuoso en proporción de formaldehido a fenol de 0,8.

Resina C

5.-

Una resina novolac de bajo peso molecular, catalizada con ácido, en la cual el ácido ha sido neutralizado.

Resina D

Resina novolac catalizada con ácido, en la cual el ácido ha sido neutralizado, preparada en pequeña proporción de formaldehido a fenol.

10.-

Resina E

Resina de éter bencílico, preparada substancialmente como se describe en los ejemplos 32-39. Los añadidos de fundición fueron preparados como se describe en los ejemplos 32-39, usando los solventes indicados en la Tabla IV.

15.-

Los agregados permanecieron 10 y 60 minutos respectivamente, antes de gasear. Aquellas muestras que fueron cocidas después de gasear fueron directamente sopladas y gaseadas sin ninguna dilación para mezclar.

20.-

Las muestras fueron por otra parte preparadas como se describe en los ejemplos 32 a 39, y determinadas sus resistencias a la tracción.

TABLA IV

25.-Ejemplo	Resina	Formulación (partes/5.000 de arena)				
		PARTE A			PARTE B	
		Resina	Butil celosolve	Furfural	Solvente(2) aromático	"Mondur MR"
41	A	19,5	8,5(1)		22	25
42	B	17	7 (1)	7	19	25
43	C	17,6	7,5	5	9,3(3)	28
30. 44	D	17,6	7,5	5	9,3(3)	28
45	E	17,5	7,5(1)		22	28



Continúa TABLA IV.-

Resistencia a la tracción (psi)				
Ejemplo	Gaseado después de 10 m.	Gaseado después de 60 m.	Gaseado y cocción	Gaseado cocido y exposición
5.- 41	110	40	370	200
42	70	120	300	60
43	160	140	230	40
44	180	130	210	60
10.- 45	320	290	480	200

(1).-Furfuril alcohol en vez de Butil celosolve.

(2).-"Solvesso-100".

(3).-Hexilacetato en vez de "Solvesso-100".

N O T A

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

REIVINDICACIONES

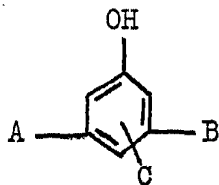
1ª.- "Procedimiento para obtener aglomerantes de fundición y proceso de su empleo", de acuerdo con el cual se forma un compuesto aglomerante, comprendiendo una mezcla de un componente de resina, un componente de dureza y un agente de fraguado, llamada resina compuesta, comprendiendo una solución de solvente orgánico de resina fenólica no acuosa; el llamado componente de dureza que comprende poliisocianato líquido, que contiene por lo menos dos grupos isocianatos; y un agente de fraguado comprendiendo una amina terciaria.

2ª.- "Procedimiento para obtener aglomerantes de fundición y proceso de su empleo", en el que el compuesto aglomerante según reivindicación 1ª., donde la resina fenólica es un producto de condensación de fenol, teniendo la fór-

343586



mula general:

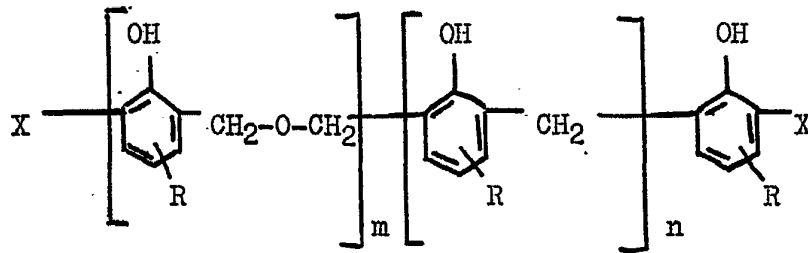


- 5.- en donde A, B y C, son hidrógeno, radicales hidrocarburos, radicales oxihidrocarburos o halógenos, con un aldehído teniendo la fórmula general R'CHO, donde R' es un hidrógeno o un radical hidrocarburo de 1 a 8 átomos de carbono.
- 3ª.- "Procedimiento para obtener aglomerantes de fundición y proceso de su empleo", en el que se forma un compuesto aglomerante según reivindicación 2ª., donde el aldehído es formaldehído.
- 10.-
- 4ª.- "Procedimiento para obtener aglomerantes de fundición y proceso de su empleo", en el que se forma un compuesto aglomerante según reivindicación 2ª., donde el aldehído es formaldehído, A y B son hidrógeno, y C un radical hidrocarburo.
- 15.-
- 5ª.- "Procedimiento para obtener aglomerantes de fundición y proceso de su empleo", de acuerdo con el cual se forma un compuesto aglomerante según reivindicación 2ª., en que el aldehído es formaldehído y A, B y C son hidrógeno.
- 20.-
- 6ª.- "Procedimiento para obtener aglomerantes de fundición y proceso de su empleo", de acuerdo con el cual se forma un compuesto aglomerante según reivindicación 1ª., en el que la resina fenólica es una resina tipo novolac.
- 25.-
- 7ª.- "Procedimiento para obtener aglomerantes de fundición y proceso de su empleo", de acuerdo con el cual se forma un compuesto aglomerante según reivindicación 1ª., en el que la resina fenólica tiene la fórmula general:

343586



1967



- 5.- en donde R es hidrógeno o un sustituo fenólico meta del grupo hidroxil del fenol, m y n son los 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 metilol al hidrógeno por lo menos 1.
- 10.- 8a.- "Procedimiento para obtener aglomerantes de fundición y proceso de su empleo", de acuerdo con el cual se forma un compuesto aglomerante según reivindicación 7a., en el que R es hidrógeno.
- 15.- 9a.- "Procedimiento para obtener aglomerantes de fundición y proceso de su empleo", de acuerdo con el cual se forma un compuesto aglomerante según reivindicación 1a., donde el poliisocianato es un poliisocianato aromático.
- 20.- 10a.- "Procedimiento para obtener aglomerantes de fundición y proceso de su empleo", de acuerdo con el cual se forma un compuesto aglomerante según reivindicación 9a., donde el poliisocianato aromático es un diisocianato difenilmetano.
- 25.- 11a.- "Procedimiento para obtener aglomerantes de fundición y proceso de su empleo", de acuerdo con el cual se forma un compuesto aglomerante según reivindicación 7a., donde el poliisocianato es un poliisocianato aromático.
- 30.- 12a.- "Procedimiento para obtener aglomerantes de fundición y proceso de su empleo", de acuerdo con el cual se forma un compuesto aglomerante según reivindicación 1a., donde el solvente es una mezcla de un solvente aromático y



343586

un solvente polar.

13ª.- "Procedimiento para obtener aglomerantes - de fundición y proceso de su empleo", de acuerdo con el cual se forma un compuesto aglomerante según reivindicación 12ª., donde  
5.- el solvente polar es furfural, furfural alcohol, acetato de celosolve, butil celosolve, butil carbitol, diacetona alcohol o mezcla.

14ª.- De acuerdo con el cual se forma una mezcla de fundición conteniendo arena como constituyente máximo, y una  
10.- cantidad de aglomerante de aproximadamente 10% referida al peso de arena del aglomerante de la reivindicación 1ª..

15ª.- De acuerdo con el cual se forma una mezcla de fundición conteniendo arena como constituyente máximo, y una cantidad de aglomerante del 10% referido al peso de arena del -  
15.- aglomerante de la reivindicación 7ª..

16ª.- El proceso de preparación de las formas de los productos de fundición comprendiendo:

a) Formación de la mezcla fundida por distribución de un agregado de fundición conteniendo arena como máximo constituyente y una cantidad de aglomerante de aproximadamente el  
20.- 10% referida al peso del agregado de la composición aglomerante obtenida por mezcla del componente de resina fenólica y el componente de dureza de la reivindicación 1ª., siendo empleado el poliisocianato en una concentración de  
25.- 10 a 500% por peso de la resina fenólica.

b) Dándole la forma de un molde de mezcla fundida, y

c) Haciendo tomar contacto a la forma de la mezcla fundida - con una amina terciaria hasta que el aglomerante haya fraguado.

30.- 17ª.- El proceso de la reivindicación 16ª., donde la amina terciaria se pasa a través de la mezcla de forma fun



343586

dida en estado gaseoso.

18a.- El proceso de la reivindicación 16a., donde la amina terciaria es gaseosa a la temperatura ambiente.

19a.- El proceso de la reivindicación 16a., donde  
5.- la amina terciaria es suspendida en una corriente de gas inerte, el cual se pasa a través de la mezcla fundida formada.

20a.- El proceso según reivindicación 16a., donde la resina componente del aglomerante es la resina fenólica - de la reivindicación 7a..

10.- 21a.- El proceso de la reivindicación 20a., donde el poliisocianato es un poliisocianato aromático.

22a.- El proceso según reivindicación 18a., donde la amina terciaria es trimetilamina o trietilamina.

15.- 23a.- El proceso según reivindicación 16a. donde la mezcla fundida es preparada por mezcla del aglomerante de fundición con el componente de resina fenólica, combinando después la mezcla resultante con el componente de dureza.

24a.- "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER AGLOMERANTES DE FUNDICION Y PROCESO DE SU EMPLEO".

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

Madrid, 29 de julio de 1967

E. GONZALEZ VAGAS  
P.I.P.