

359836

4.5 DEC 1968

**Memoria descriptiva**



**para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años**

**a nombre de THE BORDEN CHEMICAL COMPANY (UK) LIMITED**

**entidad / de nacionalidad británica**

**con domicilio en North Baddesley, Southampton, Hampshire,  
Inglaterra**

**por: "UN METODO PARA LA PRODUCCION DE UNA COMPOSICION DE  
MOLDEO" (Clase Internacional C08g B22c)**

25.11.68.



5

Esta invención se refiere a gránulos refractarios recubiertos de una resina exenta de nitrógeno, que tienen una particular utilidad en la producción de moldes y machos para colada de metales, y a un método para la fabricación de los mismos.

Se conoce desde hace largo tiempo y es ahora práctica común el recubrir gránulos refractarios, particularmente gránulos de arena, con resinas fenólicas de novolaca y emplear los productos en combinación con hexamina (hexametileno tetramina) como agente de curado para la producción de moldes y machos de talleres de fundición por el procedimiento de moldeo en cáscara. En este procedimiento, un patrón calentado de la forma deseada se cubre con los gránulos recubiertos, los cuales primeramente se vuelven adhesivos y posteriormente forman una masa dura y coherente como resultado de la fusión y endurecimiento del material de recubrimiento resinoso.

Se sabe, no obstante, que en la colada de ciertos metales, particularmente acero y hierro nodular, existe una tendencia acusada a un defecto conocido como "pica-do" cuando la mezcla de moldeo contiene sustancias nitrógenadas. Así pues, hay una desventaja en el empleo de hexamina como agente de curado de las resinas fenólicas utilizadas en mezclas de moldeo para tales metales. Por esta razón se han efectuado intentos de emplear una alternativa y agentes de curado exentos de nitrógeno en tales casos. Se conoce, por ejemplo, el empleo de paraformaldehído como agente de curado para novolacas fenólicas, debido a que este material actúa como donante de formaldehído, el cual es capaz de curar resinas fenólicas por aplicación de calor.

30  
25.11.68.



5 Cuando se emplean en mezclas de moldeo de talleres de fundición, sin embargo, las mezclas que contienen paraformaldehído presentan cierto número de desventajas, entre las cuales se encuentran la tendencia de las resinas a ser incompletamente termoestables, de tal manera que los moldes o machos producidos se deforman al sacarlos de los patrones, y la cantidad excesiva de humo que se desprende durante la operación de curado.

10 El empleo de resoles fenólicos como agentes de curado para resinas fenólicas de novolaca evita las dos mayores desventajas arriba citadas del uso de paraformaldehído como agente de curado. Hasta ahora, no obstante, el empleo de resoles fenólicos no se ha encontrado satisfactorio en la producción de arena recubierta debido a la  
15 lenta velocidad de reacción de los productos obtenidos y debido a la tendencia de los productos recubiertos resultantes a formar terrones en el almacenamiento. Se cree que este efecto surge en parte como resultado de la absorción de humedad atmosférica, pero principalmente como resultado  
20 de la liberación de agua por una ulterior condensación en el transcurso del almacenamiento.

25 En la memoria descriptiva de la Patente de los presentes inventores Núm. 1.094.590 se ha descrito una composición de moldeo que comprende gránulos refractarios recubiertos con (A) una resina de novolaca orto-enlazada y (B) una resina fenólica de resol parcialmente condensada, estando dicha composición de moldeo prácticamente exenta de sustancias nitrogenadas. Al utilizar las composiciones de esta invención anterior, los inventores han encontrado  
30 que puede prepararse arena recubierta que posee una gran  
25.11.68.



5

5 velocidad de curado y proporciona moldes o machos que pre-  
sentan una resistencia elevada. Los inventores han encon-  
trado también, no obstante, que las composiciones de la  
memoria descriptiva Núm. 1.094.590, por razón de su gran  
velocidad de curado incluso a las temperaturas de recubri-  
miento, dan lugar a dificultades durante la operación de  
recubrimiento. Debe mencionarse a título de explicación  
que en el recubrimiento de refractarios, tales como arena,  
es usual emplear arena caliente y hacer uso del calor de  
la arena para que la resina evolucione hasta el punto re-  
querido. Durante el empleo de las composiciones de la ci-  
tada invención anterior, los inventores han tropezado con  
dificultades para controlar el grado de evolución de la  
resina provocado por el refractario caliente en la etapa  
de recubrimiento. En los casos en que la resina no ha evo-  
lucionado lo suficiente en la etapa de recubrimiento, el  
refractario recubierto tendrá características de almacena-  
miento deficientes y tenderá a dar lugar al defecto cono-  
cido como "descascarillado" cuando se utilice para la pro-  
ducción de moldes en cáscara. Por otra parte, si el proce-  
dimiento de condensación ha evolucionado demasiado en la  
etapa de recubrimiento, la resina exhibirá un flujo inadecu-  
ado durante la operación de recubrimiento dando lugar a  
moldes de baja resistencia a la tracción y acabado superfifi-  
cial defectuoso.

En la comparación de las reactividades de las  
resinas termoestables es práctica común determinar los  
tiempos de gelificación a 100°C, dado que ésta es una tem-  
peratura que puede mantenerse fácilmente por medio de un  
baño de agua hirviente. Cuando se ensayan por este proce-

30  
25.11.68.



5 D

dimiento, las mezclas de resoles y novolacas orto-enlazadas de acuerdo con la memoria descriptiva núm. 1.094.590 exhiben tiempos de gelificación que son considerablemente más cortos que los exhibidos por mezclas similares basadas en novolacas convencionales. Sorprendentemente, sin embargo, se ha encontrado ahora que composiciones basadas en novolacas convencionales catalizadas por ácidos, tales como las producidas utilizando ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido oxálico como catalizador, si bien reaccionan menos rápidamente con una resina fenólica de resol que las novolacas orto-enlazadas a 100°C (que se aproxima a las temperaturas de recubrimiento), reaccionan al menos con la misma rapidez a temperaturas comprendidas en la región de 300°C (que está próxima a la temperatura empleada para la formación de los moldes o machos en cáscara), con tal que la mezcla tenga un valor de pH inferior a 5,5. En consecuencia, las novolacas catalizadas por ácidos, utilizadas en conjunción con una resina fenólica de resol como agente de curado hacen posible que el procedimiento de recubrimiento se lleve a cabo con un riesgo mucho menor de sobre-condensación y proporcionan un material refractario recubierto que tiene una velocidad de curado a un pH inferior a 5,5 al menos tan rápida como la de las composiciones antes mencionadas basadas en novolacas orto-enlazadas en las condiciones que reinan durante la producción de moldes y machos en cáscara.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención proporciona una composición de moldeo que comprende un material refractario granular cuyas partículas están provistas de un recubrimiento fusible y termo-endurecible

25.11.68.



- 50 -

que comprende (a) una resina fenólica de novolaca catalizada por ácido y (b) una resina fenólica de resol, estando dicho recubrimiento prácticamente exento de nitrógeno y teniendo un valor de pH inferior a 5,5 cuando se ensaya como se describe más adelante.

La invención comprende también un método para la producción de una composición de moldeo que comprende cargar un material refractario granular en un dispositivo mezclador, añadir al mismo mientras el material refractario se encuentra a una temperatura elevada ya sea por separado o simultáneamente (a) una resina fenólica de novolaca catalizada por ácido, y (b) una resina fenólica de resol, ajustar el pH, si es necesario, a un valor inferior a 5,5 como se define más adelante, someter la mezcla de granulos refractarios y resina a una acción de mezclado de manera que se distribuya la resina sobre la superficie de los granulos, y continuar la agitación a medida que desciende la temperatura hasta que la mezcla se haga de fluencia suave.

En una realización alternativa de la invención, que no es la realización preferida, una resina fenólica de novolaca que contiene un acelerador ácido se emplea para recubrir una carga de granulos refractarios y un resol fenólico se emplea para recubrir una segunda carga de granulos refractarios, mezclándose posteriormente las dos cargas de material recubierto.

El término "resinas fenólicas de novolaca catalizadas por ácido" o su equivalente se utiliza aquí para designar los productos de condensación fusibles obtenidos por reacción de fenol o un fenol sustituido con menos de

30  
25.11.68.



una cantidad equimolecular de un aldehído, tal como for-  
maldehído, en presencia de un catalizador ácido, como di-  
ferentes de las resinas de novolaca orto-enlazadas que se  
describen con más detalle en las memorias descriptivas de  
5 las anteriores patentes de los mismos inventores 966.678  
y 1.077.292, las cuales se forman en presencia de catali-  
zadores orto-orientadores, tales como el borato de zinc.  
Las posiciones exactas de los puentes metilénicos entre los  
núcleos fenólicos de las novolacas empleadas en la presen-  
10 te invención no son fijas y pueden comprender algunos enla-  
ces orto- en adición a puentes orto-para y para-para. Sin  
embargo, al contrario que las orto-novolacas, los produc-  
tos no son predominantemente de estructura orto-orto.

El catalizador preferido es el ácido clorhídri-  
15 co. Otros ácidos comúnmente empleados para la preparación  
de resinas fenólicas de novolaca pueden, no obstante, sus-  
tituir todo o parte del ácido clorhídrico. Tales ácidos  
comprenden el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico y el áci-  
do oxálico.

20 El fenol preferido para la preparación de las  
novolacas catalizadas por ácidos a emplear de acuerdo con  
la presente invención es el fenol propiamente dicho. El fe-  
nol puede, no obstante, ser sustituido totalmente o en par-  
te por otros fenoles que están prácticamente insustituídos  
25 en las posiciones del anillo orto- y para- con respecto al  
grupo hidroxilo fenólico. Así, los fenoles adecuados inclu-  
yen meta-cresol, 3,5-xilenol, resorcina y mezclas de isóme-  
ros de fenoles, cresoles, xilenoles y resorcinas en los  
cuales las posiciones de los anillos orto- y para- con res-  
30 pecto a los grupos hidroxilo fenólicos están predominante-

30  
25.11.68.



mente insustituídas.

El formaldehído empleado para la producción de la orto-novolaca puede, si se desea, estar totalmente o en parte en forma de paraformaldehído. Por conveniencia y debido a consideraciones económicas, sin embargo, es pre-  
5 ferible emplear una solución acuosa de formaldehído.

Para los fines de la presente invención, la novolaca catalizada por ácidos preferida es una novolaca preparada a partir de una proporción molar del fenol de  
10 desde 0,5 hasta 0,88 proporciones molares de formaldehído. Si se emplea menos formaldehído, el producto final tendrá un punto de fusión indeseablemente bajo, mientras que si se emplea una cantidad mayor el punto de fusión será indeseablemente alto y existe, además, riesgo de que pequeñas in-  
15 exactitudes en la pesada puedan conducir a la gelificación durante la fabricación.

El resol fenólico preferido es un resol en el cual el fenol es fenol propiamente dicho, aunque parte del fenol puede, si se desea, reemplazarse por meta-cresol,  
20 3,5-xilenol o una mezcla comercialmente asequible de isómeros de los mismos. La relación del fenol al formaldehído no es crítica y pueden obtenerse productos satisfactorios dentro del intervalo de 1,2 a 3,5 proporciones molares de formaldehído para un mol de fenol. Con cantidades de for-  
25 maldehído superiores a 3,0 moles por cada mol de fenol, no obstante, los productos obtenidos tienen un contenido indeseablemente alto de formaldehído libre que conduce a un inconveniente desprendimiento de humos durante su empleo, mientras que los productos en los que la relación de for-  
30 maldehído a fenol es inferior a aproximadamente 1,5:1 nece-

25.11.68.



sitan añadirse a la novolaca en cantidades cada vez mayores a medida que disminuye el contenido de formaldehído, y las resistencias alcanzables disminuyen paralelamente. Por esta razón, los inventores prefieren emplear desde  
5 1,6 a 2,8 proporciones molares de formaldehído por cada proporción molar del fenol.

El catalizador empleado para la fabricación de la resina de resol puede ser cualquiera de los catalizadores alcalinos empleados convencionalmente, tales como, por  
10 ejemplo, los hidróxidos de sodio, litio o potasio, los hidróxidos u óxidos de calcio, bario o magnesio, o los carbonatos de litio, sodio o potasio. Se prefiere, sin embargo, evitar el empleo de materiales nitrogenados como catalizadores, tales como hidróxido amónico o aminas, debido a que,  
15 aunque tales materiales son catalizadores satisfactorios para la preparación de resinas de resol, entran también en reacción con la resina y de este modo introducen nitrógeno en la composición.

Es generalmente innecesario e indeseable prolongar el procedimiento de condensación en la preparación  
20 de la resina de resol mucho más allá de la etapa en la que se forman los derivados de metilol sencillos de los fenoles. Así, los resoles preferidos son aquéllos que tienen bajas viscosidades en solución. No existe, sin embargo, distinción neta entre aquellos productos que son adecuados y  
25 aquéllos que son inadecuados para el propósito de la presente invención, y en algunos casos pueden ser satisfactorios productos de mayor grado de condensación. En este caso, sin embargo, habrá un menor número de grupos metilol  
30 disponibles para la reticulación de la resina de novolaca

25.11.68.



y puede ser deseable por ello emplear el resol en una proporción correspondientemente aumentada.

El valor de pH del material refractario recubierto, p.ej. arena recubierta, se define aquí como el valor obtenido dispersando 50 partes en peso de la arena recubierta en 20 partes en peso de alcohol metílico industrial, mezclando durante 5 minutos, añadiendo 50 partes en peso de agua con agitación y determinando el pH del líquido que sobrenada de la manera convencional con un medidor de pH a 21°C. Se apreciará que el valor de pH determinado de este modo es únicamente un valor arbitrario, exigido por las dificultades de una medida directa y puede diferir de los valores obtenidos por cualquier otro procedimiento. Todas las referencias que aquí se hacen al valor de pH de arena recubierta suponen, por lo tanto, el uso del método arriba descrito.

Resultará evidente para los expertos en la técnica que el valor de pH importante es el que se obtiene durante la reacción de la novolaca con el resol en el momento del uso, esto es, durante la formación de un molde o macho en cáscara sobre un patrón calentado. Como la novolaca se fabrica en condiciones ácidas y puede contener ácido residual en el momento de la operación de recubrimiento, y como el resol se prepara en condiciones alcalinas y puede contener álcali residual, será también evidente que las variaciones en estos residuos, así como las variaciones en las proporciones de mezclado y en la acidez o alcalinidad de la propia arena o de otros ingredientes, tales como cascarilla de laminado y cera, pueden afectar al pH de la mezcla. Así pues, si bien está dentro del objeto de

30  
25.11.68.



la presente invención emplear una mezcla de novolaca y re-  
sol tal que la arena recubierta producida tenga un pH in-  
ferior a 5,5 sin la adición de más ácido, es preferible  
añadir un acelerador ácido para asegurar la reducción del  
5 pH por debajo de dicho valor.

Debe entenderse que la variación en las propie-  
dades a medida que desciende el pH no es acusada y que si  
bien un pH de 5,5 se considera aquí como un valor límite,  
los resultados óptimos se alcanzan únicamente a valores  
10 de pH más bajos. Así, los productos preferidos tienen un  
valor de pH inferior a 4,5. Tampoco existe un límite infe-  
rior de pH bien definido, aunque cantidades excesivas de á-  
cido son indeseables teniendo en cuenta el mayor riesgo de  
corrosión del equipo metálico.

15 El término "acelerador ácido" o su equivalente  
se emplea aquí para designar cualquier ácido que tenga una  
acción aceleradora de la reacción entre la resina fenólica  
de novolaca y el resol fenólico, el cual es adicional al  
catalizador ácido empleado en la fabricación de la novola-  
20 ca y se añade en una etapa posterior a la deshidratación  
de la novolaca. El efecto acelerador de la adición de un  
ácido puede variar con la naturaleza de la novolaca a la  
que se añade y será más acusado en el caso de una novola-  
ca preparada con un catalizador ácido volátil, tal como  
25 ácido clorhídrico, mientras que en el caso de novolacas  
preparadas en presencia de grandes cantidades de un ácido  
no-volátil, p. ej., ácido sulfúrico, puede ser innecesario  
más ácido. En consecuencia, la cantidad que puede añadirse  
ventajosamente podrá variar con la cantidad y naturaleza  
30 del catalizador ácido utilizado durante la fabricación de

25.11.68.



la novolaca, así como con el contenido de álcali de la resina de resol empleada. Por otra parte, es indeseable un exceso de ácido, no sólo por razones económicas, sino también porque un exceso puede dar lugar a corrosión y aumentar la plasticidad residual de la resina después del curado. En general será suficiente añadir sólo bastante ácido para producir el pH deseado. Como aceleradores ácidos de acuerdo con la invención se prefiere emplear ácidos prácticamente no-volátiles y fácilmente asequibles, tales como, por ejemplo, los ácidos oxálico, salicílico, p-toluensulfónico, o sulfúrico. Otros ácidos, o materiales acídicos, tales como ácidos de Lewis, pueden utilizarse también. Será, no obstante, evidente para los expertos en la técnica que materiales higroscópicos, tales como el cloruro de zinc, si bien producen un efecto acelerador sobre la reacción, serán indeseables para la incorporación en composiciones de polvo seco destinadas a ser almacenadas antes de su empleo. De igual modo, será evidente el seleccionar materiales acídicos que sean no-tóxicos, en los casos en que esta propiedad sea de importancia.

El recubrimiento de un material refractario granular con la novolaca fenólica puede efectuarse calentando los gránulos refractarios hasta una temperatura superior al punto de fusión de la resina de novolaca, añadiendo la resina de novolaca a la arena caliente en un mezclador potente y agitando hasta que la resina fundida se haya dispersado de un modo prácticamente uniforme. Se prefiere añadir el ácido, en su caso, inmediatamente después de haberse dispersado la novolaca, y seguir esto por la adición de la resina de resol seguida del agente de acondicionamiento.

25.11.68.



to, si se emplea, en condiciones en que la evaporación de las materias volátiles se ve facilitada, por ejemplo, en una corriente de aire caliente. A medida que se evaporan las materias volátiles y que tiene lugar una reacción parcial, la masa se volverá progresivamente más viscosa hasta que se disgrega, en cuyo momento el procedimiento de recubrimiento ha llegado a su fin.

Está dentro del alcance de esta invención el empleo de una adición de agua de enfriamiento brusco durante la operación de recubrimiento a fin de acelerar el enfriamiento y adelantar la disgregación de la masa refractaria. Típicamente se puede añadir para esta finalidad aproximadamente 1 ó 2% en peso de agua, una vez que el material refractario se ha recubierto uniformemente, por ejemplo, después que el mezclado ha transcurrido durante 3 a 5 minutos.

El refractario granular preferido es arena de sílice. Otros materiales refractarios granulares pueden, no obstante, reemplazar la totalidad o una parte de la arena. Así, pueden utilizarse cuarzo, olivino, óxido de zirconio u otros materiales refractarios, todos ellos granulares, empleados comúnmente para la producción de moldes y machos de talleres de fundición. Además, si bien la invención está orientada principalmente hacia la preparación de material recubierto para uso en moldes y machos de talleres de fundición, puede aplicarse también ventajosamente para la producción de materiales abrasivos, tales como muelas y cintas abrasivas.

Debe entenderse que las composiciones de la invención pueden contener también otros aditivos, tales como

30  
25.11.68.



cera, cascarilla de laminado, y resina de trementina, los cuales se emplean comúnmente en las mezclas de moldeo de los talleres de fundición.

Una composición preferida incluye también, como acondicionador de los gránulos recubiertos, una pequeña cantidad de una sustancia capaz de absorber agua con delicuescencia, aunque se ha encontrado que cuando se prepara una gran carga de la composición de la invención el calor retenido es suficiente para hacer que la condensación progrese hasta una etapa en que el material es menos sensible al agua y la inclusión de un acondicionador no es esencial para mantener la composición en una condición de fluencia suave.

En los casos en que se emplea un agente de acondicionamiento, es preferible emplear un silicato de calcio sintético, tal como "Calflo E" (Calflo E es una Marca Comercial de Johns-Manville Corporation). Otros agentes de acondicionamiento capaces de absorber agua sin delicuescencia, tales como gel de sílice, semi-hidrato de sulfato de calcio o sulfato cúprico anhidro, finamente divididos, pueden, sin embargo, emplearse para reemplazar en todo o en parte al silicato de calcio.

Los siguientes Ejemplos, en los cuales todas las partes se expresan en peso, ilustran la invención:

25

EJEMPLO I

Preparación de una Resina de Novolaca Catalizada  
por ácido.

30  
25.11.68. 5550 partes de fenol al 100%, 54 partes de ácido clorhídrico concentrado (32° Twaddell) y 3098 partes de solución de formaldehído al 44% se cargaron en una calde-



ra de resinas encamisada y se calentaron suavemente para  
iniciar la reacción. Se aplicó entonces agua de refrigera-  
ción a la camisa y se empleó reflujo a vacío para mantener  
la reacción bajo control mientras se dejó que la tempera-  
5 tura se elevase hasta 100°C en un período de 1 hora. Cuan-  
do se hubo calmado la reacción exotérmica, se aplicó ca-  
lor para mantener la resina a 100°C durante 1 y 1/2 horas  
más. Se eliminaron después las materias volátiles sometien-  
do la resina a destilación a la presión atmosférica a tem-  
10 peraturas hasta de 140°C. Se continuó el calentamiento a  
140°C hasta que el punto de fusión de la resina, determi-  
nado sobre muestras sacadas de la caldera, se hubo eleva-  
do hasta 55°C. Por último, se descargó la resina en bandejas  
y se dejó enfriar.

15 Preparación de una Resina de Resol

940 partes (10 moles) de fenol (Grado Farmaco  
pea de los Estados Unidos) se mezclaron en un recipiente  
de reacción de acero inoxidable con 1.364 partes (20 mo-  
les) de formalina al 44% y 35 partes de una solución al  
20 32% de hidróxido sódico, calentándose cuidadosamente a  
75°C. La mezcla se mantuvo a 75°C durante 35 minutos en  
condiciones de reflujo y después se enfrió a 55° - 60°C  
aplicando vacío. Con el recipiente ajustado para destila-  
ción a vacío se deshidrató parcialmente la resina bajo un  
25 vacío de 711 mm de mercurio hasta que la temperatura al-  
canzó los 65°-70°C y el contenido de sólidos de la resina  
alcanzó un 75%. El resol así formado se enfrió entonces  
rápidamente y se descargó. El producto tenía una viscosi-  
dad de 168 centistokes a 25°C y una diluibilidad en agua  
30 a 20°C de 14,5 : 1 (agua:resina). Este producto se denomi-  
25.11.68.



na en adelante "Resol A".

#### Recubrimiento de Gránulos Refractarios

190 partes de arena Lynn SS y 10 partes de cascarilla de laminado se precalentaron y se cargaron en un mezclador de gran potencia. Cuando la mezcla de arena se hubo enfriado a 170°C, se añadieron 5 partes de la novolaca catalizada con ácido clorhídrico preparada como se ha indicado arriba, seguidas de 0,75 partes de ácido salicílico y 0,75 partes de cera sintética. Se agregaron entonces 5 partes de Resol A y se mezcló el todo durante 6 a 8 minutos más hasta que se produjo la disgregación del aglutinante.

Se repitió luego el procedimiento, excepto que se dejó que la temperatura de la arena descendiese a 150°C antes de la adición de las resinas.

El pH de la arena recubierta, cuando se ensayó como se ha definido anteriormente en la memoria, fue de 3,5.

Se prepararon entonces probetas de ensayo con extremos de mayor sección que el cuerpo central, de 6,35 mm de espesor, y de 25,4 mm de anchura en el cuello, en una matriz abierta sobre una placa de calefacción mantenida a 200°C. Se ensayaron las probetas en caliente, después de curado durante 2, 3 y 4 minutos y también en frío, después de curado durante 8 minutos. Se obtuvieron los siguientes resultados:

25.11.68.



Temperatura de recubrimiento	Resistencia a la tracción (kilogramos por centímetro cuadrado)			
	Ensayada en caliente después de			Ensayada en frío después de
	2	3	4 mins.	8 minutos
5 150°C	12,7	16,9	25,3	36,6
170°C	6,9	10,1	11,3	20,3

Estos resultados indican que ambas muestras tendrían una resistencia satisfactoria para la producción de moldes en cáscara.

10 Para ilustrar la mayor sensibilidad de las resinas de orto-novolaca a las temperaturas de recubrimiento, se repitió el procedimiento anterior empleando una orto-novolaca en lugar de la novolaca catalizada por ácido clorhídrico. A una temperatura de la arena de 138°C, la mezcla  
15 orto-novolaca/resol dio una resistencia a la tracción, cuando se ensayó en frío después de 8 minutos de curado a 200°C, de 40,0 kilogramos por centímetro cuadrado, pero un experimento similar, realizado con una temperatura de recubrimiento de la arena de 150°C dio una resistencia a  
20 la tracción de solamente 8,7 kilogramos por centímetro cuadrado. A una temperatura de recubrimiento de 170°C no fue posible obtener probetas coherentes.

#### EJEMPLO 2

25 Se preparó un segundo resol de la manera descrita en el Ejemplo 1 excepto que se emplearon 2045 partes (30 moles) de formalina al 44% para producir un resol que tenía una relación molar de 1:3 (fenol:formaldehído).

Este producto tenía una viscosidad de 85,8 centistokes, un contenido de sólidos de 75% y era diluible  
30 ilimitadamente con agua. En lo sucesivo se le denominó  
25.11.68.



"Resol B".

Se repitió a continuación el procedimiento de recubrimiento del Ejemplo 1, excepto que se utilizó "Resol B" en lugar de "Resol A". Las propiedades de la arena recubierta así producida fueron las siguientes:

Resistencia a la Tracción: 25,3 kilogramos por centímetro cuadrado después de curado durante 8 minutos a 207°C.

Ritmo de Recubrimiento: 17,5 segundos a 207°C.

pH: 3,6.

### EJEMPLO 3

Se preparó una tercera resina de resol por el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que en lugar de la solución de hidróxido de sodio se utilizaron como catalizador 11,7 partes de hidróxido de calcio. El resol resultante tenía una viscosidad de 69,8 centistokes a 25°C, un contenido de sólidos de 75% y era ilimitadamente diluible con agua.

Utilizando este producto en lugar del "Resol A" se recubrió una arena de sílice como se describe en el Ejemplo 1, siendo la temperatura de recubrimiento de 143°C. La arena recubierta obtenida, así como la otra descrita aquí, estaba exenta de nitrógeno y no dió lugar a "picado" cuando se empleó para producir piezas de hierro colado. Sus propiedades fueron como sigue:

Resistencia a la Tracción: 27,3 kilogramos por centímetro cuadrado después de 8 minutos a 200°C.

Ritmo de Recubrimiento: 15 segundos a 200°C.

pH: 3,8.

25.11.68.



#### EJEMPLO 4

La resina de novolaca del Ejemplo 1 se reemplazó por una resina de novolaca preparada de una manera similar utilizando ácido sulfúrico como catalizador. Se prepararon entonces dos muestras de arena recubierta a una temperatura de recubrimiento de 160°C por el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que en un caso se omitió la adición de ácido salicílico.

Se ensayaron luego en cuanto a pH y resistencia en caliente las dos arenas recubiertas con los siguientes resultados, que demuestran el mejor ritmo de desarrollo de resistencia de la muestra en la que el pH ha sido ajustado:

pH	Resistencia a la tracción (kilogramos por centímetro cuadrado)		
	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u> mins. a 200°C
Sin adición de ácido, 7,58	5,6	16,9	21,1
Con adición de ácido, 3,37	16,9	25,3	27,0

Esta invención está orientada particularmente hacia la producción de mezclas de moldeo exentas de nitrógeno para talleres de fundición, y en consecuencia se ha ilustrado con referencia a arena de sílice como el material refractario granular. El material refractario puede, sin embargo, ser cualquiera de los otros productos granulares comúnmente empleados en la producción de moldes o machos para talleres de fundición. Tales productos incluyen arenas de zircón, de olivino o de cromita, o cuarzo granulado. Además, aunque la ausencia de nitrógeno no es normalmente importante para tales propósitos, la invención

30  
25.11.68.



presenta también utilidad en el recubrimiento de gránulos abrasivos para la producción de piezas abrasivas moldeadas.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 3 de Noviembre de 1.967, bajo el número 50199/67, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1.- Un método para la producción de una composición de moldeo que comprende cargar un material refractario y granular en un dispositivo mezclador, añadir al mismo, mientras el material refractario está a una elevada temperatura ya sea separada o simultáneamente (a) una resina fenólica de novolaca catalizada por ácido y (b) una resina fenólica de resol, ajustar el pH, si es necesario, a un valor por debajo de 5,5, como se define en la memoria  
20 someter la mezcla de gránulos refractarios y resina a una acción de mezclado, de manera que se distribuya la resina sobre la superficie de los gránulos, y continuar la agitación a medida que desciende la temperatura, hasta que la  
24 mezcla se haga de fluencia suave.

25.11.68.



2.- Un método según la reivindicación 1, que comprende una modificación en la que una primera carga de gránulos refractarios es recubierta con una resina de novolaca que contiene un acelerador ácido, una segunda carga  
5 de gránulos refractarios es recubierta con una resina fenólica de resol y las dos cargas son mezcladas a continuación.

3.- Un método según la reivindicación 1, en el cual es añadido un material céreo durante la operación  
10 de mezclado.

4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual la resina de novolaca catalizada por ácido ha sido preparada a partir de una proporción molar de un fenol por 0,5 a 0,88 proporciones molares de formaldehído.  
15

5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el fenol utilizado en la preparación de la resina de novolaca, es fenol, meta-cresol, 3,5-xilenol o resorcina.

6.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el fenol utilizado en la preparación de la resina fenólica de resol, es fenol, meta-cresol o 3,5-xilenol.  
20

7.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual la relación de fenol a formaldehído en la resina de resol, es un mol del fenol por 1,6-2,8 moles de formaldehído.  
25

8.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual el ácido utilizado para catalizar la resina de novolaca es ácido clorhídrico, sulfúrico  
30

25.11.68.



co, fosfórico u oxálico.

5 9.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual el catalizador empleado para la producción de la resina de resol, es hidróxido sódico o hidróxido cálcico.

10.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual el material refractario granular es arena de sílice.

10 11.- Un método para la producción de una composición de moldeo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintidós hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

Alberto de Elizalde  
Ingeniero

G.D.S.  
25.11.68.