

30



366359

Nº. 366.359

SECCION TECNICA
 CLASIFICACION I. P. C.
 CLASE C-08 C-08
 SUBCLASE G H

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: ASHLAND OIL & REFINING COMPANY

RESIDENCIA: HOUSTON, Texas 77001, U.S.A.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE
PRODUCTOS DE FUNDICION CONFIGURADOS"

Prioridad: Patente U.S.A. n.º 723.873 del 24-4-68

AS.



366359

A. Resumen.

Nuevas composiciones de resina que comprenden una mezcla de resina fenólica solubles en disolventes orgánicos que contienen unidades periódicas de éter bencílico o grupos terminales de metilol con poliisocianato y concentraciones catalíticas de una base. Las composiciones de resina son capaces de curar a temperatura ambiente y resultan útiles como composiciones para recubrimientos y aglomerantes.

B. Descripción.

El presente invento se refiere a composiciones de resinas que son mezclas de ciertas resinas fenólicas y poliisocianatos. En otro aspecto, el presente invento se refiere a composiciones de aglomerantes curables que son útiles en la aglomeración de sólidos en partículas tales como agregados de fundición. Aún en otro aspecto, el invento presente se refiere a combinaciones de agregados de fundición, tales como arena, y un aglomerante basado en ciertas resinas fenólicas y poliisocianatos que al formarse en una masa coherente con el agregado, es capaz de ser curado a temperatura ambiente. Esta aplicación es una continuación de la solicitud de patente estadounidense nº 569.106 presentada el 1 de Agosto de 1966.

En las artes de fundición, los machos para empleo en la fabricación de piezas metálicas de fundición, se suelen preparar normalmente con mezclas de un material agregado, tal como arena, que haya sido combinada con una cantidad de aglomerante polimerizable o curable. Frecuentemente, también se incluyen en estas mezclas pequeñas cantidades de otros materiales, por ejemplo, óxido de hierro, fibras de lino molidas y similares. El aglomerante permite

366359



1

que dicha mezcla de fundición sea moldeada o configurada en la forma deseada y después endurecida para hacer una estructura autosoportada.

5

10

15

20

25

30

Típicamente se emplea la arena como material de agregado. Después de haber mezclado la arena y el aglomerante, la mezcla de arena de fundición se comprime, se insufla, o se introduce de cualquier forma en un molde, asumiendo de este modo la forma definida por las superficies adyacentes de dicho molde. Entonces, por medio del empleo de catalizadores, por ejemplo cloro y dióxido de carbono y/o el empleo de calor, se hace que el aglomerante polimerizable se polimerice, convirtiendo de este modo la mezcla de arena de fundición formada sin curar en un estado curado, sólido y duro. Este endurecimiento puede realizarse en el molde original, en una cámara de gasear o en el molde que lo contiene. Ver patentes de EE.UU. Nos. 3.145.438 y 3.121.368, las cuales son ilustrativas de las técnicas anteriores.

Las resinas fenólicas constituyen una de las bien conocidas clases de composiciones de resina curables empleadas como aglomerantes en las artes de fundición. Tanto las resinas de fenol-aldehído del tipo novolac como las resinas "resol" o de "fase A", han sido empleadas en este tipo de aplicación. Las resinas de novolac son resinas solubles y fusibles, en las que las cadenas poliméricas tienen grupos terminales fenólicos. Se preparan tradicionalmente por condensación de fenoles con aldehídos, utilizando catalizadores ácidos y empleando el exceso molar de fenol sobre el aldehído. Las resinas de novolac pueden ser curadas hasta llegar a ser productos insolubles e infusibles,

366359



C. 1970

1

5

10

15

20

25

30

por medio de la adición de una fuente de formaldehído, tal como hexametileno-tetramina o paraformaldehído. Las resinas resólicas y resitólicas, siendo esta última la forma más polimerizada de una resina resólica, son generalmente preparadas empleando un catalizador alcalino con exceso de aldehído resultando en polímeros que tienen una estructura muy ramificada y por lo tanto una gran concentración de grupos terminales de alquilo. Como cada grupo alquilo constituye un punto de reticulación potencial, las resinas resólicas y resitólicas se convierten fácilmente en polímeros reticulados infusibles por aplicación de calor. Los números de empleo más comúnmente utilizados son fenólicos, esto es, hidroxibencenos y formaldehído para ambos tipos de resinas de resol y novolac. Aunque las resinas de novolac y de resol tienen ventajas y desventajas características de sus diferentes estructuras poliméricas en su aplicación conocida como aglomerantes de fundición, ambas han estado sujetas a la deficiencia de necesitar calor a fin de conseguir la forma curada de fundición. Frecuentemente, es necesario mantener los machos crudos en los moldes o patrones originales durante este periodo de calentamiento, puesto que muchos aglomerantes curables por el calor no comunican suficiente resistencia en estado crudo para hacer que los machos en este estado retengan sus formas deseadas sin apoyo exterior hasta el momento en que se puede efectuar el curado final.

Las deficiencias de las resinas de novolac o de resol para curarse a la temperatura ambiente se muestran de forma similar en otros sectores donde las resinas de novolac y de resol encuentran utilidad. Dichos sectores in-

366359



1 cluyen en particular las composiciones de moldeo en las que la resina fenólica se mezcla con cargas inertes orgánicas e inorgánicas composiciones de revestimiento y composiciones adhesivas.

5 Por lo tanto, uno de los objetos del presente invento es proporcionar nuevas composiciones de resina capaces de curarse sin calentamiento.

10 Otro objeto es proporcionar nuevas composiciones de resina basadas en mezclas de ciertos tipos de resinas fenólicas e isocianatos.

Aún otro objeto, es proporcionar composiciones aglomerantes basadas en ciertos tipos de resinas fenólicas en mezcla con poliisocianatos y catalizadores básicos.

15 Todavía hay otro objeto, que es el de proporcionar composiciones aglomerantes particularmente adecuadas para ligar sólidos en partículas.

Todavía otro objeto del presente invento es proporcionar nuevos productos de fundición basados en las nuevas composiciones de resina de la presente invención.

20 Y es también otro objeto del presente invento, el proporcionar un procedimiento para producir machos y otros moldes de fundición a partir de mezclas de fundición que incorporen las nuevas composiciones de resinas del invento presente.

25 También otro objeto del presente invento es proporcionar composiciones curables en frío de resina fenólica, las cuales combinan una larga duración en el banco de trabajo con un rápido curado y superiores propiedades de fuerza aglomerante.

30 Otros objetos se harán evidentes por la presente



366359

1 descripción y reivindicaciones.

5 En términos amplios, las composiciones aglutinantes de la presente invención comprenden resinas fenólicas solubles en disolventes orgánicos que contienen estructuras de éter bencílico o grupos terminales de metilol en sistemas no acuosos, las cuales han sido combinadas con suficiente poliisocianato para reticular la resina fenólica y que contienen como catalizador del curado una base con un pK_b de 4 a 13.

10 Aunque hasta ahora se ha sabido que los isocianatos reaccionan con resinas fenólicas para dar como resultado materiales reticulados, en general se ha encontrado que es necesario calentar para que resulten materiales reticulados que tengan propiedades aceptables. Esto ha sido particularmente cierto cuando dichas mezclas de resinas fenólicas y poliisocianatos se emplean en combinación con sólidos en partículas, tales como agregados de fundería. En ausencia de calor los agregados formados tienen poca resistencia a la tracción y también son deficientes en otras propiedades mecánicas. Estas deficiencias se superan por medio de las composiciones del presente invento, las cuales combinan el empleo de un tipo particular de resina fenólica y un catalizador básico particular.

15
20
25 Además de la actividad catalítica de causar el curado a temperatura ambiente, los catalizadores básicos del presente invento añaden una propiedad sorprendente y deseable a las composiciones de resina. La mayor parte de las composiciones de resina curables en frío, combinan una larga duración en el banco de trabajo con tiempos de curado largos o un tiempo de curado corto con corta duración

30



1 en el banco de trabajo. Las composiciones de resina del
presente invento combinan, por razones que no se compren-
den claramente, una larga duración en el banco de trabajo
5 con cortos tiempos de curado, lo cual dá como resultado
superiores propiedades mecánicas en el producto curado.

Las composiciones de resina del presente inven-
to se ofrecen generalmente como un sistema de dos paquetes
que comprenden el componente de resina fenólica en uno de
ellos y el componente endurecedor de poliisocianato en el
10 otro, estando ambos componentes en forma líquida y, por lo
tanto constituyendo generalmente soluciones en disolvente
orgánicos. En general, el catalizador vá incorporado al
componente de resina, aunque esto no es esencial. En el mo-
mento de empleo, los contenidos de los dos paquetes se com-
15 binan y emplean en la aplicación que se intenta. En aplica-
ciones de fundería es además posible mezclar en primer lu-
gar un componente con el agregado de fundería, tal como
arena, y después añadir el segundo componente y mezclarlo
con la mezcla resultante. Después de que se ha obtenido
20 una distribución uniforme del aglomerante en dichas partí-
culas de arena de la aplicación de fundería, la mezcla re-
sultante de fundería se moldea en la forma deseada. El pro-
ducto moldeado puede retirarse inmediatamente del molde y
al permanecer a temperatura ambiente formará en producto
25 curado. El tiempo necesario para curar variará con la na-
turaleza del catalizador básico y más particularmente con
el valor pK_b del catalizador. Aunque las composiciones de
resina del presente invento se han creado particularmente
para conseguir el curado a temperatura ambiente, ha de
30 comprenderse que estas composiciones de resina también pue



C. 1970

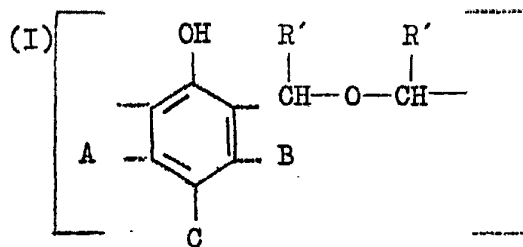
366359

1

den curarse cociéndolas a temperaturas elevadas.

5

Las resinas de éter bencílico que constituyen una especie de las resinas fenólicas empleadas en el presente invento, están caracterizadas por contener unidades periódicas, de la siguiente formula:



10

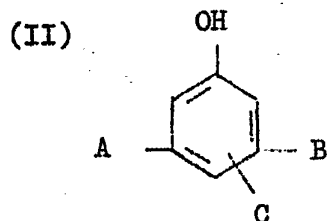
donde A, B y C son hidrógeno, radicales hidrocarburo, radicales oxihidrocarburo o halógeno, R' es un hidrógeno o radical hidrocarburo de 1 a 8 átomos de carbono y que tienen grados medios de polimerización, medidos con el número de anillos aromáticos repetidos, de por lo menos 3 y generalmente no superiores a 100. Aunque las resinas de pesos moleculares superiores son operables en las reacciones de curado descritas anteriormente, dichas resinas son difíciles de manejar desde el punto de vista de la viscosidad porque necesitan excesivas cantidades de disolventes para llevar la viscosidad del componente de resina al nivel normalmente deseado en aplicaciones de revestimiento y aglomerantes.

15

20

25

Las resinas de éter bencílico descritas, son polímeros de condensación de un fenol de fórmula general:



30

donde A, B y C son hidrógeno, radicales hidrocarburo, radicales oxihidrocarburo o halógeno, con un aldehído de



1970

366359

1 nas fenólicas de un modo general y que no están sustitui-
dos en ninguno de los átomos de carbono en posición orto
con respecto al grupo hidróxilo. Cualquiera, todos o nin-
5 guno del resto de los átomos de carbono del anillo fenóli-
co pueden estar substituidos. La naturaleza del substituy-
ente puede variar ampliamente y sólo es necesario que el
substituyente no interfiera en la polimerización del alde-
hido con el fenol en la posición orto. Los fenoles substi-
tuidos empleados en la formación de resinas fenólicas son:
10 fenoles substituidos con cicloalquilo, fenoles substitui-
dos con alquilo, fenoles substituidos con arilo, fenoles
substituidos con alquenilo, fenoles substituidos con alco-
xilo, fenoles substituidos con ariloxil y fenoles substi-
tuidos con halógenos, conteniendo los anteriores substitu-
yentes de 1 a 26 átomos de carbono y preferentemente de 1
15 a 6. Ejemplos específicos de fenoles adecuados, aparte de
los fenoles preferidos no substituidos, son: m-cresol,
p-cresol, 3,5-xilenol, 3,4-xilenol, 2,3,4-trimetilfenol,
3-etilfenol, 3,5-dietilfenol, p-butilfenol, 3,5-dibutilfe-
20 nol, p-amilfenol, p-ciclohexilfenol, p-octilfenol, 3,5-dicic-
lohexilfenol, p-fenilfenol, p-crotilfenol, 3,5-dimetoxife-
nol, 3, 4,5-trimetoxifenol, p-etoxifenol, p-butoxifenol,
3-metil-4-metoxifenol y p-fenoxifenol.

25 Los aldehidos que reaccionan con el fenol pueden
ser cualquiera de los aldehidos empleados hasta la fecha
en la formación de resinas fenólicas tales como formaldehi-
do, aetaldehido, propionaldehido, furfuraldehido y benzal-
dehido. En general, los aldehidos empleados tienen la fór-
mula $R'CHO$, donde R' es un hidrógeno o un radical hidrocar-
30 buro de 1 a 8 átomos de carbono. El aldehido más preferido



366359

1 es el formaldehído.

5 Las resinas fenólicas terminadas en metilol, úti
les en el presente invento, son resinas resólicas solubles
en disolventes orgánicos. Este limita seriamente la clase
de resinas resólicas adecuadas y en general, sólo son útiles
aquéllas resinas resólicas producidas a partir de alquilfe-
noles. No obstante, las resinas resólicas solubles en disol-
ventes orgánicos son una clase de resinas bien establecidas
cuya preparación es conocida.

10 El componente de resina fenólica se emplea gene-
ralmente en solución en un disolvente orgánico, aunque tam-
bién es factible el empleo de resinas líquidas de bajo peso
molecular sin diluir. La conveniencia y el efecto de los di-
solventes se describirá subsiguientemente con mayor detalle.
15 Las concentraciones óptimas del disolvente para las resinas
fenólicas variará dependiendo del tipo de resinas empleado
y su peso molecular. En general, la concentración del disol-
vente será del orden de hasta 80% del peso de la solución
de resina y preferentemente del orden de 20 a 80%. Se pre-
20 fiere mantener la viscosidad del componente de resina en me-
nos de X-1 en la Escala de Gardner-Holt.

25 El catalizador empleado en las composiciones del
presente invento, es una base que tiene un valor pK_b del
orden de 4 a 13 aproximadamente. El valor pK_b es el logarit-
mo negativo de la constante de disociación de la base y es
una medida bien conocida de la basicidad de un material bá-
sico. Cuanto más alto sea este número, más debil será la
base. Cualquier base que tenga un pK_b de 4 a 13 puede em-
plearse, aunque preferentemente se emplean bases que tienen
30 valores pK_b del orden de 7 a 11. Las bases comprendidas



366359

1 dentro de este intervalo son generalmente compuestos orgá
nicos que contienen uno o más átomos de nitrógeno o fósfo-
ro. Los materiales preferidos son compuestos heterocíclici-
cos que contienen por lo menos un átomo de nitrógeno en la
5 estructura del anillo, Ejemplos específicos de bases que tie-
nen valores pK_b dentro del intervalo necesario son: N,N-die-
tilanilina, 4-alkilpiridinas donde el grupo alquilo tiene
de 1 a 4 átomos de carbono, isoquinoleína, arilpiridinas
tal como fenilpiridina, piridina, acridina, 2-metoxipiridi-
10 na, piridazina, 4-cianopiridina, pirimidina, pirazina, tri-
butilfosfina, N-etilmorfolina, 4,4-dipiridina, fenilpropil-
piridina, óxidos de nitrógeno substituidos con alquilo,
5-metil-pirimidina y N-óxido de piridina.

15 En vista de la variable actividad catalítica y va-
riante efecto catalítico deseado, las concentraciones de ca-
talizador variarán ampliamente. En general, cuanto más ba-
jo sea el valor pK_b más corta será la duración de la compo-
sición en el banco de pruebas y más rápida y completa será
el curado. Los disolventes y cualquier acidez presente en
20 los ingredientes añadidos, tales como arena, pueden afectar
a la actividad catalítica. No obstante, en general, las con-
centraciones de catalizador variarán desde 0,01 a 10 %
del peso de la resina fenólica.

25 El segundo componente o paquete de la nueva com-
posición aglutinante, comprende un poli-isocianato alifáti-
co, cicloalifático o aromático, conteniendo preferiblemente
de 2 a 5 grupos isocianato. Si se desea pueden emplearse
mezclas de poli-isocianatos. Menos preferentemente, pueden
ser empleados prepolímeros de isocianato formados por reac-
30 ción de un exceso de poliisocianato con un alcohol polihí-

366359



IC, 1970

1 drico, v.g., un prepolímero de disocianato de tolueno y
etilenglicol. Son poliisocianatos adecuados los poliisocia-
natos alifáticos tal como diisocianato de hexametileno, po-
5 liisocianatos alicíclicos tal como 4,4'-diisocianato de di-
ciclohexilmetano y poliisocianatos aromáticos tales como de
3,4 y 2,6-diisocianato de tolueno y disocianato de difenil-
metilo y derivados dimetilicos del mismo. Otros ejemplos de
poliisocianatos adecuados son 1,5-diisocianato de naftalena,
triiisocianato de trifenilmetano, diisocianato de xilileno y
10 derivados metílicos de ellos, isocianatos de polimetiler-po-
lifenol, 2,4-diisocianato de clorofenileno y similares. Aun-
que todos los poliisocianatos reaccionan con la resina fenó-
lica descrita para formar una estructura polimérica reticu-
lada, los poliisocianatos preferidos son poliisocianatos
15 aromáticos y particularmente el diisocianato de difenilmeta-
no, triisocianato de trifenilmetano y mezclas de ellos.

El poliisocianato se emplea a concentraciones su-
ficientes para causar el curado de la resina fenólica. En
general, el poliisocianato se empleará en una proporción
20 de 10 a 500% en peso del poliisocianato, calculado sobre
el peso de la resina de éter bencílico. Preferentemente se
emplea de 20 a 300% de peso de poliisocianato sobre la mis-
ma base. El poliisocianato se emplea en forma líquida. Los
poliisocianatos líquidos pueden emplearse en forma no di-
25 luida. Los poliisocianatos sólidos o viscosos se emplean
en forma de soluciones en disolventes orgánicos estando el
disolvente presente en proporción de hasta el 80% del peso
de la solución.

Aunque el disolvente empleado en combinación con
30 resina fenólica o el poliisocianato o para ambos componen-



366359

1
5
10
15
20
25
30

tes no entra, en ningún grado significativo, en la reacción entre el isocianato y la resina fenólica, puede afectar a la reacción. Así la diferencia de polaridad entre el poliisocianato y las resinas de éter bencílico restringe la selección de disolventes en los que ambos componentes son compatibles. Dicha compatibilidad es necesaria para conseguir una reacción completa y curado completo de las composiciones de resina del presente invento. De modo adicional, el disolvente, al reducir la viscosidad del aglomerante, favorece la distribución uniforme de la composición de resina en un substrato o sólido en partículas. Los disolventes polares de cualquiera de los dos tipos prótico y aprótico son buenos disolventes de las resinas fenólicas, pero tienen una compatibilidad limitada con los poliisocianatos. Los disolventes aromáticos, aunque son compatibles con los poliisocianatos, son menos compatibles con las resinas fenólicas. Por lo tanto, se prefiere emplear combinaciones de disolventes y particularmente combinaciones de disolventes aromáticos y polares. Los disolventes aromáticos adecuados son: benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, naftalina y mezclas de ellos. Los disolventes aromáticos preferidos son disolventes mezclados que tienen un contenido aromático de al menos el 90% y un intervalo de puntos de ebullición del orden de 280° a 450° F. (138° a 232°C). Los disolventes polares no deben ser extremadamente polares de modo que sean incompatibles con el disolvente aromático. Los disolventes adecuados ligeramente polares que son compatibles con disolventes aromáticos son en particular esteres y éteres disolventes. Adecuados disolventes más polares pero menos costosos, son por lo general aquellos que han sido cla-

366359



1

sificados en la técnica como disolventes copulantes y comprenden furfural, alcohol furfurílico, acetato de cellosolve, butilcellosolve, butilcarbitol, alcohol diacetónico y "Texanol".

5

10

15

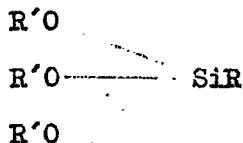
20

25

30

Al combinar los dos componentes de la composición de resina del presente invento, la mezcla resultante es capaz de reticularse a la temperatura ambiente para formar un recubrimiento o aglomerante para sólidos en partículas. En las artes de fundería, el aglomerante o sus componentes se mezclan con arena o agregado de fundería similar para formar la mezcla de fundería. Los métodos de distribución del aglomerante o sus componentes sobre las partículas de los agregados, son conocidas por los expertos en la técnica. La mezcla de fundería puede, opcionalmente, contener otros ingredientes tales como óxido de hierro, fibras de lino molidas, cereales leñosos, pez, harinas refractarias y similares.

Un valioso aditivo para las composiciones aglomerantes del invento presente un silano que tiene la fórmula general:



donde R' es un radical hidrocarburo y preferentemente un radical alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y R es un radical alquilo substituido con alcoxí o un radical alquilo substituido con un alquilanino en el que los grupos alquilo tienen de 1 a 6 átomos de carbono. El antedicho silano, cuando se emplea en concentraciones de 0,1 a 2% basándose

366359



C. 1970

1 en el aglomerante fenólico y endurecedor, mejora la adhesión del aglomerante fenólico a las partículas del agregado de fundería.

5 El agregado, por ejemplo, arena, es en general el mayor constituyente y la parte aglomerante constituye una cantidad relativamente pequeña, generalmente menor del 10% y frecuentemente dentro del intervalo de 0,25 a alrededor de 5%, estas cifras basadas en el peso del agregado. Aunque la arena empleada es preferentemente seca, puede to
10 lerarse una humedad de hasta 1% en peso, basado en el peso de la arena, Esto es especialmente cierto si el disolvente empleado no es miscible con agua o si se emplea un exceso del poliisocianato necesario para el curado, puesto que dicho poliisocianato reaccionará con el agua, reduciendo de
15 este modo el efecto de envenenamiento del agua en el ion metálico. La mezcla de fundería resultante se moldea entonces en el macho o forma deseados donde puede ser curada lenta o rápidamente al permanecer a la temperatura ambiente.

20 El presente invento queda aún más ilustrado por los siguientes ejemplos, en los cuales, a no ser que se indique lo contrario, todas las partes son en peso y todos los porcentajes son porcentajes en peso.

EJEMPLO 1

25 En una caldera cerrada se introdujeron 62,5 libras (28,3 kgs) de fenol, 46,5 libras (21,1 kgs) de paraformaldehído, 0,95 libras (0,43 kg) de una solución al 24% de naftenato de plomo en tolueno y 4 libras (1,8 kg) de tolueno. El recipiente fué herméticamente cerrado y calentado a temperaturas de 100° C a 125° C. durante un periodo
30

366359



1970

1 de tres horas. Durante este periodo de calentamiento la
presión fué mantenida entre 2 y 4 libras por pulgada cua-
drada (0,14 y 0,28 kg/cm²) y se dejaba escapar vapor cuando
5 la presión aumentaba. Algo de tolueno se destilaba con el
vapor. Se eliminaron alrededor de 24 libras (10,9 kg) de
agua. Después de tres horas, se produjo un vacío en la mez-
cla de reacción para separar todo el tolueno originalmente
añadido. La resina era del tipo de éter bencílico de acuer-
do con lo definido en la fórmula III.

10 A partes de la solución de resina se añadió 1% de
4,4'-dipiridina. 50 partes de solución de resina se mezcla-
ron con 5.000 partes de arena de sílice Wedron hasta que se
distribuyó uniformemente. Se preparó una solución líquida de
15 endurecedor de poliisocianato que comprendía 80 partes de
poliisocianato "Mondur MR", disponible comercialmente, una
mezcla de di- y trifenilmetano, di y triisocianato, y 20
partes de disolvente aromático (Hi-sol 96° descrito más
adelante). 50 partes del líquido de poliisocianato fué aña-
dido a la mezcla de arena y resina y uniformemente distri-
20 buido.

La mezcla de fundería resultante se formó en mues-
tras normalizadas AFS de pruebas de tracción, empleando el
procedimiento normal. La resistencia a la tracción de las
barras de prueba fué de 20 libras por pulgada cuadrada (1,4
25 Kg/cm²) después de 2 horas, 110 libras por pulgada cuadra-
da (7,7 kg/cm²) después de 4 horas 200 libras por pulgada
cuadrada (14,0 kg/cm²) después de 24 horas y 220 libras
por pulgada cuadrada (15,5 kg/cm²) después de 16 horas a
125° F (51,7°C)

30 EJEMPLO 2

366359



8 Dec. 1970

1 Empleado únicamente la resina del Ejemplo 1 se prepararon las siguientes soluciones de resina y endurecedor:

Solución de Resina:

- 5 52% de la resina del Ejemplo 1
22% acetato de Cellosolve
25% disolvente aromático
1% 1,3-Di-4-piridil-propano

Solución de Endurecedor:

- 10 80% poliisocianato
20% disolvente aromático

15 El disolvente aromático empleado en la formación de las soluciones fué el "Bronoco Hi-Sol 96^o disponible comercialmente, el cual tiene un intervalo de ebullición comprendido entre 315 y 360^o F. (157^o y 182^oC) con un punto de anilina mixto de 57^o F. (13,9^oC). El poliisocianato "Mondur MR" existe en el mercado. 50 partes de cada una de las soluciones de resina y de endurecedor fueron consecutivamente mezcladas con 5.000 partes de arena de sílice "Wedrom". La mezcla de fundería resultante se configuró entonces en muestras normalizadas AFS de pruebas de tracción, empleando el procedimiento normal.

25 En las muestras de prueba se determinó la resistencia a la compresión a fin de establecer en que momento se podían retirar dichas muestras del molde. En general, una resistencia de compresión de 10 libras por pulgada cuadrada (7 kg/cm²) se considera el mínimo antes de retirar las formas de arena. Se obtuvieron los siguientes resultados:



366359

Resistencia a la compresión en libras pul.cuad. (Kg/cm²)

1

Despues de 7 minutos	0,2	0,014
" 9 "	0,6	0,042
" 13 "	61	4,29
" 16 "	89	6,26
" 18 "	99	6,96

5

De esta forma se puede ver que el curado en el molde podía reducirse a unos 10 minutos.

10

Las barras de prueba tenían una resistencia a la tracción de 40 libras por pulgada cuadrada (2,8 kg/cm²) después de 30 minutos, 65 libras por pulgada cuadrada (4,6 kg/cm²) después de 1 horas, 160 libras por pulgada cuadrada (11,2 kg/cm²) después de 2 horas, 240 libras por pulgada cuadrada (16,9 kg/cm²) después de 4 horas y 320 libras por pulgada cuadrada (22,5 kg/cm²) después de alrededor de 16 horas a 125º F. (51,7ºC).

15

EJEMPLO 3

20

Las soluciones de resina y endurecedor se prepararon de acuerdo con el Ejemplo 2 excepto que se empleó 1% de 4-fenil-propilpiridina en lugar de dipiridil-propano y se preparó una mezcla de fundería con estas soluciones según lo descrito en el Ejemplo 2. Se encontró que la mezcla de fundería resultante tenía una duración sobre el banco de trabajo de 13 minutos y que podría retirarse del molde con suficiente resistencia para curado libre dentro de los 10,5 minutos. La resistencia a la tracción de las barras de pruebas después de 4 horas fué de 220 libras por pulgada cuadrada (15,4 kg/cm²) y después de 16 horas a 123ºF. (51,7ºC) fué de 270 libras por pulgada cuadrada (19,0 kg/cm²).

25

30



366359

EJEMPLOS 4 - 10

1

Se prepararon soluciones de resina que contenían 52 partes de resina del Ejemplo 1, 22 partes de acetato de cellosolve, 25 partes del disolvente aromático empleado en el Ejemplo 2 y las cantidades indicadas (Tabla I) de 4-dipiridil-propano.

5

Las mezclas de fundería se prepararon empleando 5.000 partes de arena de sílice Wedron, 50 partes de solución de resina y 50 partes de la solución del endurecedor del Ejemplo 2. Se estableció la duración sobre el banco de trabajo y el tiempo en molde para estas mezclas. Las barras de tracción hechas de acuerdo con los procedimientos AFS, se curaron al aire y se midieron sus resistencias a la tracción. Se obtuvieron los siguientes resultados:

10

15

TABLA I
Resistencia a la tracción
Libras por pulgada cuadrada
(Kg/cm²)

Ejem	% Cataliz	Duración en banco (Min)	Tiempo en molde (Min)	Tiempo de curado (Horas)			
				1	2	4	Durante la noche
4	0,7	7	10	120 (8,4)	180 (12,7)	240 (16,9)	350 (24,6)
5	0,6	8	11,5	80 (5,6)	140 (9,8)	210 (14,8)	290 (20,4)
6	0,5	8,5	12	80 (5,6)	140 (9,8)	220 (15,5)	320 (22,5)
7	0,4	13	17	65 (4,6)	130 (9,1)	250 (17,6)	330 (23,2)
8	0,3	15	21	55 (3,9)	120 (8,4)	215 (15,1)	330 (23,2)
9	0,2	34	54	10 (0,7)	30 (2,1)	140 (9,8)	320 (22,5)
10	0,1	100	--	5 (0,35)	10 (0,7)	20 (1,4)	280 (19,7)

20

25

EJEMPLO 11

En una caldera cerrada se introdujeron 75 libras (34,0kg) de fenol, 38 libras (17,2kg) de paraformaldehido

30

366359



C. 1970

1 (91%), 0,1 libras (0,045 Kg) de naftenato de plomo y 0,05
libras (0,023 Kg) de óxido de plomo. El recipiente fué ce-
rrado herméticamente y calentado a una temperatura de 240-
255º F. (116-124ºC). El agua empezó a destilar. Después de
5 1 hora se eliminaron 12 libras (5,4 Kg) de agua y el porcen-
taje de formaldehído libre era menor del 1%. Se aplicó un
vacío completo durante 10 minutos y la resina se enfrió a
200º F (93ºC) y se vació. Por cromatografía de permeación
de gel, el peso molecular medio era de 150 a 200 y la rela-
10 ción molar de formaldehído a fenol fué de 1,3 calculado por
balance de material. La resina era una mezcla de resinas de-
finidas en las fórmulas I, II y III.

Se preparó una solución de resinas con 52% en pe-
so de la resina antes indicada, 22% de acetato de cellosol-
15 ve, 25% del disolvente aromático del Ejemplo 2 y 0,2% de
1,3,2,4-piridil propano. 50 partes de la solución de la re-
sina antedicha y 50 partes de la solución de endurecador del
Ejemplo 2 fueron consecutivamente mezcladas con 5.000 par-
tes de arena de sílice Wedron. La mezcla de fundería resul-
20 tante se configuró entonces en muestras normalizadas AFS de
pruebas de tracción empleando el procedimiento normal.

En las muestras de prueba se determinó la resis-
tencia a la compresión a fin de establecer el tiempo en que
dichas muestras podían retirarse del molde. En general, es
25 necesaria una resistencia a la compresión de 10 libras por
pulgada cuadrada (0,7 kg/cm²) antes de quitarlos. Se obtu-
vieron los siguientes resultados:



366359

Resistencia a la compresión
Libras por pulgada cuadrada
(Kg./cm²)

1

Después de 16 minutos	0,5 (0,035)
" 27 "	1,4 (0,098)
5 " 50 "	6,0 (0,42)

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en U.S.A. con fecha 24 de Abril de 1.968, bajo el nº 723.873 se acoge a los beneficios del artículo 51º del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

En resumen la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

15

20

25

30



366359

REIVINDICACIONES

1

1ª.- Un procedimiento de preparación de productos de fundición configurados, que consiste en:

5

a) Formar una mezcla de fundición mediante la distribución uniforme sobre un agregado de fundición, que contiene arena como constituyente principal, de una cantidad aglutinante de hasta el 10%, calculado sobre el peso del agregado, de una composición aglutinante obtenida por combinación de una resina fenólica soluble en disolventes orgánicos, conteniendo grupos de éter bencílico o grupos metilol, un componente endurecedor constituido por un poliisocianato líquido conteniendo como mínimo dos grupos isocianato y un catalizador de curado constituido por una base con un valor pK_b comprendido entre 4 y 13, siendo empleado el mencionado poliisocianato a una concentración del 10 al 500% del peso de la resina fenólica;

10

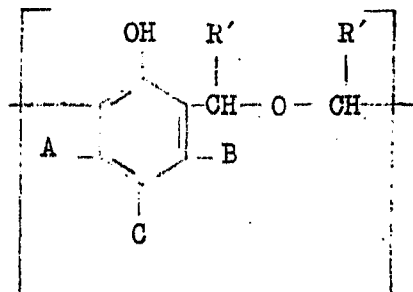
15

b) Conformar la mezcla de fundición en un molde y curar la mezcla de fundición conformada.

20

2ª.- Un procedimiento según la Reivindicación 1ª en el que la resina fenólica contiene unidades periódicas de fórmula:

25



30

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

366359



970

1 donde el poliisocianato aromático es diisocianato de difenilmetano.

11^a.- Un procedimiento según la Reivindicación 7^a, donde el poliisocianato es un poliisocianato aromático.

5 12^a.- Un procedimiento según la Reivindicación 1^a, donde la base tiene un valor de pK_b de 7 a 11.

13^a.- Un procedimiento según la Reivindicación 1^a, donde la base es un compuesto de nitrógeno.

10 14^a.- Un procedimiento según la Reivindicación 1^a donde la base es un compuesto nitrogenado heterocíclico.

15 15^a.- Un procedimiento según la Reivindicación 1^a, donde la base es una piridina o un derivado de la misma.

16^a.- Un procedimiento según la Reivindicación 1^a, en el que la cantidad de aglutinante es hasta del 10%, calculado sobre el peso de la arena.

17^a.- Un procedimiento según las Reivindicaciones 1^a y 7^a, en el que la cantidad de aglutinante es hasta del 10%, calculado sobre el peso de la arena.

20 18^a.- Un procedimiento según la Reivindicación 1^a, donde la mezcla de fundición se prepara mezclando el agregado de fundición con el componente de resina fenólica y el catalizador de curado, y posteriormente mezclando la resultante con el componente endurecedor.

25 22^a.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PRODUCTOS DE FUNDICION CONFIGURADOS".



DIC. 1970

366359

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintiseis páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 30 diciembre 1970

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30