

413020



19 AGO 1972

Int. Cl.<sup>2</sup>: B 22 C

NUMERO 413.020

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: CENTRE TECHNIQUE DES INDUSTRIES DE LA Fonderie, WENDEL-SIDELOR e INDUSTRIES CHIMIQUES DE VOREPPE.

RESIDENCIA: 12, avenue RAPHAEL, 75016, PARIS, Francia  
6, rue de Wendel, 57 HAYANGE, Francia  
Boite Postale nº 12, 38 VOREPPE, Francia

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MOLDES Y MACHOS DE FUNDICION CON UNA RESISTENCIA MECANICA AUMENTADA.

Prioridad: Patente francesa n.º 72 10727 del 27-3-72

4139-20



1

La solicitud de patente de importación española nº 398.884, presentada el 14 de Enero de 1972, se refiere a un procedimiento para aumentar la densidad y, al mismo tiempo, la resistencia mecánica de los moldes y machos de fundición fabricados a partir de una arena líquida auto-endurecible que comprende una arena refractaria, un ligante, un agente de fraguado del ligante, un líquido y un agente de superficie. Dicho procedimiento consiste, para fluidificar la mezcla de arena que hay que hacer líquida, en utilizar un agente de superficie que produce una espuma cuya duración de persistencia (es decir, el tiempo que transcurre antes de que comience a aplastarse) es inferior al tiempo que transcurre antes de iniciarse el fraguado de la arena. Dicho procedimiento consiste igualmente, para aumentar todavía más la densidad de la arena y la resistencia mecánica de los moldes, en someter la arena a una presión o a sollicitaciones mecánicas repetidas por vibraciones, sacudidas u otros, entre el momento en que la arena se vuelve permeable (es decir, el momento en que revientan las burbujas de la espuma) y el momento en que comienza el fraguado.

5

10

15

20

25

La solicitud de patente citada se refiere igualmente a la elección de los agentes de superficie a utilizar, en el procedimiento citado, para aumentar la resistencia de los moldes y machos de fundición fabricados a partir de arenas líquidas auto-endurecibles cuyo ligante es un silicato alcalino.

30

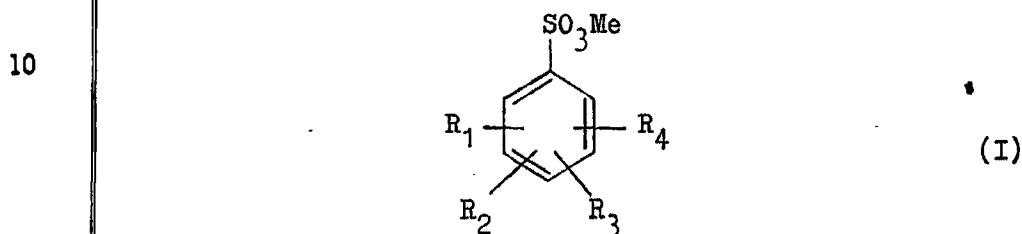
Esta solicitud se refiere a un procedimiento para aumentar la resistencia mecánica de los moldes y machos de fundición según la solicitud de patente antes citada, aplicable a las arenas líquidas auto-endurecibles cuyo ligante es



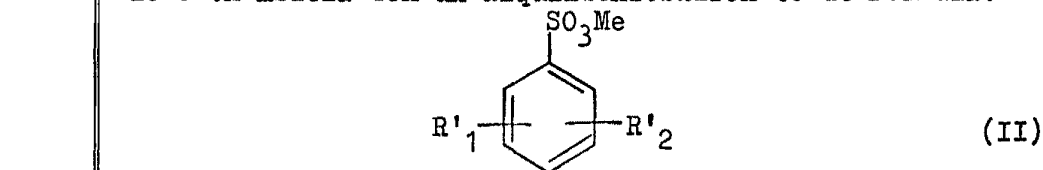
1 una resina sintética del tipo de urea-formol.

De acuerdo con la invención, se ha encontrado que se aumenta la densidad de las mezclas de arenas líquidas cuyo ligante es una resina de urea-formol o de urea-formol-alcohol furfurílico y, por consiguiente, la resistencia mecánica de los moldes fabricados con estas mezclas, utilizando un agente de superficie seleccionado entre los siguientes:

a) un alquilbenzosulfonato de fórmula



(donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  representan cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, comprendiendo los grupos alquilo en total más de 9 átomos de carbono y ocupando una posición cualquiera sobre el núcleo bencénico con respecto al grupo sulfonilo y Me representa un átomo de hidrógeno o de un metal alcalino o un grupo  $HX$ , siendo X una amina), solo o en mezcla con un alquilbenzosulfonato de fórmula:



25 (donde  $R'_1$  y  $R'_2$  representan cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_3$ );

b) una sal de alquilamina de fórmula:



30 donde R es un grupo alquilo de más de 9 átomos de carbono e Y es el resto aniónico de un ácido;

413020

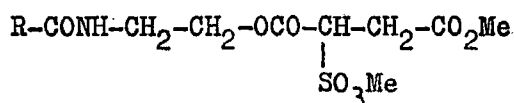


26

MAR 1977

1

c) un compuesto de fórmula:



5

donde R representa un grupo alquilo de más de 9 átomos de carbono y Me es un átomo de un metal alcalino;

en la proporción de 0,01 a 2 % en peso de agente de superficie con respecto al peso total de la arena líquida.

10

Las mezclas de arenas líquidas cuyo ligante es una resina de urea-formol se utilizan de forma conocida, en especial para la fabricación de machos de forma complicada, debido a su buena aptitud para ser desatacados. Pero estas mezclas requieren la utilización de grandes energías de vibración, o de presión manual, con el fin de evitar las falsas presiones. Por lo tanto, era interesante poner a punto mezclas de arenas líquidas que comprendieran como ligante una resina de urea-formol, para la fabricación, sin presión, de machos de forma complicada. El procedimiento según la invención permite además aumentar la densidad de la arena y, por consiguiente, la resistencia mecánica de estos machos, mediante la elección de un agente de superficie apropiado a las arenas líquidas que comprenden como ligante una resina de urea-formol. La puesta en práctica del procedimiento de la invención permite en este caso, no solamente aumentar la resistencia mecánica de los moldes y machos sino igualmente disminuir el tiempo de fraguado de la arena líquida y reducirlo a un tiempo de fraguado comparable al de las arenas no líquidas.

15

20

25

30

Las resinas sintéticas del tipo de urea-formol utilizadas como ligante de las arenas en el procedimiento de esta solicitud de patente comprenden esencialmente los políme-

413020

26



1 ros de condensación urea-formol, preferiblemente mezclados  
con alcohol furfurílico y los policondensados urea-formol-  
alcohol furfurílico.

5 Los polímeros urea-formol de partida son del tipo  
clásico y presentan una relación formol/urea (F/U) compren-  
dida entre 1 y 4, un porcentaje de materia seca de 30 a 80 %  
y una viscosidad que varía de 3 a 30 poises. Pueden ser uti-  
lizados solos o conteniendo una cantidad muy pequeña de alco-  
hol furfurílico pero entonces, para fluidificar la mezcla de  
10 arena, se debe añadir un disolvente tal como un alcohol o  
una cetona (ver el Ejemplo 1 más adelante); las arenas obteni-  
das en este caso son utilizadas especialmente para el moldeo  
de aleaciones ligeras. Pero con mucha frecuencia se prefiere  
utilizar la resina de urea-formol en mezcla con el alcohol  
15 furfurílico en proporción que puede llegar a ser del 55 % de  
alcohol furfurílico y 45 % de resina de urea-formol. El alco-  
hol furfurílico desempeña a la vez el papel de fluidificante  
de la mezcla de arena y de agente antiespumante.

20 Se ha tratado de aumentar el porcentaje de alcohol  
furfurílico mezclado a la resina de urea-formol con el fin  
de disminuir los riesgos de defectos provocados en el metal  
por el nitrógeno procedente de la degradación de la resina  
de urea-formol en el momento del moldeo. Pero por encima de  
25 55°C, el alcohol furfurílico impide completamente la formación  
de espuma y ya no se puede licuar la arena, incluso en pre-  
sencia de cantidades importantes de agentes tensoactivos.

30 Sin embargo, se ha podido aumentar el porcentaje  
de alcohol furfurílico hasta el 85 % introduciendo este últi-  
mo en la resina bajo una forma polimerizada. Así, se han uti-  
lizado como ligantes de las arenas líquidas en el procedimien

413020

26



1 to según la invención:

5 a) policondensados de urea-formol-alcohol furfurílico, denominados en adelante "policondensados (U/F/AF)" y obtenidos por policondensación de una mezcla de urea, formol y alcohol furfurílico, en presencia de un catalizador alcalino;

10 b) mezclas de resina de urea-formol y un precondensado de alcohol furfurílico-formol, siendo denominadas estas mezclas en lo que sigue "resinas (AF/F) + UF";

15 c) resinas obtenidas por prepolimerización de una mezcla de alcohol furfurílico y una resina de urea-formol, de escasa viscosidad, denominadas en adelante "resinas (AF/UF)";

20 d) resinas obtenidas por polimerización más avanzada de los prepolímeros c) anteriores, calentando durante media hora a ebullición en presencia de un catalizador ácido y después neutralizando; son denominadas en lo que sigue "resinas (AF/UF) sobrepolimerizadas";

25 e) mezclas de un precondensado de alcohol furfurílico y una resina de urea-formol, denominadas en adelante "resinas (AF) + UF";

f) finalmente, mezclas de las resinas c o d, ya sea con una resina de urea-formol o con alcohol furfurílico.

30 Así se ha conseguido introducir un porcentaje de alcohol furfurílico que llega hasta el 85 %, a condición de que este se encuentre por lo menos parcialmente bajo una forma polimerizada, en las resinas a, b, c, d, e y f.

Los precondensados de alcohol furfurílico utilizados como materias primas para la preparación de las resinas e) pueden ser obtenidos, por ejemplo, de la forma siguiente:

413020

26



1

Se calienta a reflujo una solución de 2000 g de alcohol furfurílico y 200 g de agua conteniendo 10 g de ácido fosfórico diluído. Cuando se alcanza el grado de policondensación deseado, se regula el pH a 5-6 y se destila el agua bajo presión reducida.

5

Los precondensados de alcohol furfurílico y formol, utilizados como materia prima para la preparación de las resinas b) pueden ser obtenidos, por ejemplo, de la forma siguiente:

10

Se calienta a reflujo una solución de 1500 g de alcohol furfurílico, 750 g de solución al 40 % de formol y 10 ml de ácido fosfórico diluído, durante un periodo comprendido entre 30 minutos y algunas horas según el grado de policondensación deseado. A continuación se regula el pH a 5-6 y se destila el agua bajo presión reducida.

15

Las resinas de urea-formol y urea-formol-alcohol furfurílico son incorporadas a las mezclas de arenas líquidas, según el procedimiento de la invención, en la proporción de 0,5 a 5 % del peso de arena utilizado.

20

Las mezclas de arenas líquidas que comprenden resinas de urea-formol como ligantes contienen igualmente un catalizador de fraguado que es un ácido mineral u orgánico, especialmente los ácidos fosfórico y sulfúrico, sulfónico y agua o un alcohol o una cetona.

25

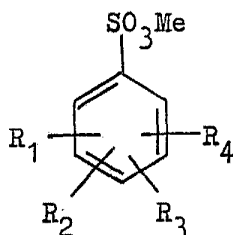
De acuerdo con la invención, se ha encontrado que, según el procedimiento que constituye el objeto de la solicitud de patente antes citada, se aumenta la densidad de las mezclas de arenas líquidas cuyo ligante es una resina de urea-formol o urea-formol-alcohol furfurílico, utilizando como agente de superficie un alquilbenzosulfonato de fórmula:

30

413020



1

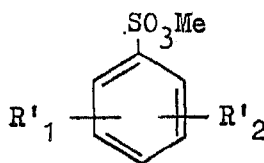


(I)

5

(donde  $R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$  representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, comprendiendo los grupos alquilo en total más de 9 átomos de carbono y ocupando una posición cualquiera sobre el núcleo bencénico con respecto al grupo sulfonato y Me representa un átomo de hidrógeno, un átomo de un metal alcalino o un grupo HX, siendo X una amina), solo o en mezcla con un alquil-benzosulfonato de fórmula:

10



(II)

15

donde  $R'_1$  y  $R'_2$  representan cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_3$ .

20

Los agentes de superficie de fórmula I utilizados según la adición son, preferiblemente, el n-dodecilbenzosulfonato y el tetraisopropilbenzosulfonato. Cada uno de estos compuestos puede ser empleado solo como agente de superficie. Sin embargo, se prefiere utilizar una mezcla de uno de estos compuestos con un alquilbenzosulfonato de fórmula II cuyo papel es aumentar la solubilidad del agente de superficie (I) en el agua y los ácidos y disminuir la estabilidad de sus espumas.

25

30

Los alquilbenzosulfonatos de fórmula II utilizados según la adición son, por ejemplo: benzosulfonato, dimetilbenzosulfonato, isopropilbenzosulfonato, dietilbenzosulfona-

-9  
413020

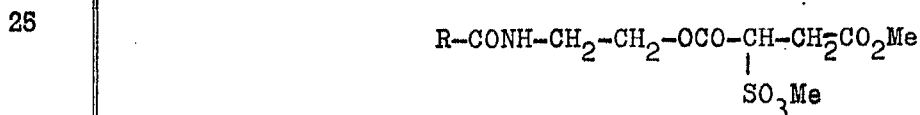
26



1 to y, preferiblemente, p-toluensulfonato.

5 Los compuestos de fórmula I y los de fórmula II son agregados preferiblemente a la arena líquida, bajo forma del ácido sulfónico libre (representando Me un átomo de hidrógeno). Entonces no solamente desempeñan el papel de agentes de superficie sino que igualmente, con los otros ácidos añadidos a la mezcla de arena, el de catalizadores de fraguado. Pueden ser agregados bajo forma de sus sales de metales alcalinos o de sus sales amónicas; pero en presencia del catalizador ácido agregado como agente de fraguado ( $PO_4H_3$  o  $SO_4H_2$ ), actúan sin embargo en la mezcla bajo forma de ácido libre.

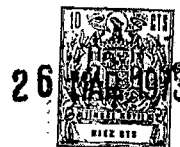
15 Por otra parte, se ha encontrado de acuerdo con la invención que constituye el objeto de esta solicitud que se puede aumentar la densidad de las arenas líquidas según el procedimiento de la solicitud de patente antes citada, aplicable a las arenas cuyo ligante es una resina del tipo de urea-formol, utilizando también como agente de superficie ya sea un agente activo catiónico, es decir una sal de alquilamina de fórmula  $R-NH_2.YH$ , donde Y representa el resto aniónico de un ácido y cuya cadena alquílica R comprende más de 9 átomos de carbono, y en particular el acetato de laurilamina y el acetato de oleilamina, o ya sea un compuesto activo aniónico de fórmula:



(donde R es un grupo alquilo de más de 10 átomos de carbono y Me es un átomo de metal alcalino) y en particular un mono-lauriletanolamidossulfosuccinato alcalino.

30

413020



1                   En todos los casos, el agente de superficie es agregado a la arena líquida en la proporción de 0,01 a 2 % del peso total de la mezcla de arena.

5                   Los ejemplos dados a continuación se destinan a ilustrar el objeto de la solicitud, sin embargo sin limitar su alcance. Para cada uno de estos ejemplos, se han trazado, de la misma forma que se describe en la solicitud antes citada, las curvas siguientes:

10                   1) una curva de apisonamiento de la arena T, expresada en milímetros sobre una escala lineal, en función del tiempo t expresado en minutos sobre una escala logarítmica; esta curva de trazo continuo fino es designada por la indicación general 1;

15                   2) una curva de fraguado de la arena que da el umbral de cizallamiento SC (o consistencia), expresado en dinas/cm<sup>2</sup>, llevada sobre una escala logarítmica en función del tiempo t como antes; se trata de una línea de puntos gruesos designada por la indicación general 3, habiendo sido efectuados los ensayos provocando, antes del fraguado, un apisonamiento suplementario de la arena mediante vibraciones o sacudidas;

20                   3) una curva de permeabilidad que da el índice de permeabilidad p expresado en índice AFS y realizada sobre una escala logarítmica en función del tiempo t como antes; esta curva es designada por la indicación general 4 y está representada en trazo continuo grueso.

25                   De hecho, esta curva solo ha podido ser trazada para el Ejemplo 2 dado a continuación. En los otros ejemplos, el fenómeno de permeabilidad intervenía tan rápidamente que no pudieron trazarse las curvas de permeabilidad.

30                   La arena se sometió a vibraciones o sacudidas des-

413020

26 MAR 1976



1 de el momenta en que se produjo el apisonamiento natural de la misma.

EJEMPLO 1 (Figura 1)

5 Se fabrica una arena líquida con los componentes siguientes:

- 50 kg de arena silíceo cuya distribución granulométrica es de 60 AFS (norma americana);
- 1 kg de resina de urea-formol cuyas características son las siguientes: F/U = 1,9, materia seca, %: 66, viscosidad: V = 30 poises, pH = 7,5, índice de refracción (IR) = 1,46;
- 0,492 kg de acetona;
- 0,600 kg de agua;
- 0,108 kg de ácido n-dodecilbenzosulfónico que constituye el agente de superficie.

15 Se realiza la mezcla de estos componentes en un mezclador como el descrito en la solicitud de patente antes citada, mezclando primero los constituyentes neutros, es decir la arena y la resina, durante un minuto y después agregando los constituyentes líquidos, es decir la acetona, el agua y el agente de superficie y mezclando de nuevo durante 30 segundos. Se realizan las diferentes medidas a una temperatura de 18 a 20°C y se trazan las curvas 1 y 3 como se describe en la patente antes citada. Estas curvas están ilustradas por el gráfico de la Figura 1. La fluidez de esta arena líquida era tal que, medida en el cono de Abrahms como se describe en la patente antes citada, el diámetro de extendido sobre la placa es de 370 mm. Las permeabilidades no pudieron ser medidas a causa de la rapidez de los fenómenos y se sometió a vibración la mezcla de arena una vez que se estableció el apisonamiento

20

25

30



1 natural de ésta, es decir al cabo de un tiempo muy corto: 2  
minutos como máximo. Así se obtuvo, después de la vibración,  
un apisonamiento de 70 mm y una densidad de la arena de 1,55.  
Se midió la resistencia a la compresión de la arena líquida  
5 así obtenida y se encontraron los resultados siguientes:

- al cabo de 30 minutos ( $R_c$  30): 3,9 daN/cm<sup>2</sup>,
- al cabo de 1 hora ( $R_c$  1) : 6,0 daN/cm<sup>2</sup>,
- al cabo de 5 horas ( $R_c$  5) : 11,0 daN/cm<sup>2</sup>,
- al cabo de 24 horas ( $R_c$  24) : 15 daN/cm<sup>2</sup>.

10 De la misma forma se fabricó otra arena líquida  
con los componentes siguientes:

- 50 kg de arena silíceas, de granulometría 60 AFS,
- 1 kg de resina de urea-formol con las mismas característi-  
cas que antes,
- 15 - 0,11 kg de alcohol furfurílico,
- 696 g de agua,
- 46 g de ácido fosfórico,
- 13 g de ácido dodecilbenzosulfónico y
- 45 g de ácido p-toluensulfónico que desempeñan el papel de  
20 agentes tensoactivos.

Se realiza la mezcla combinando en primer lugar,  
durante un minuto, la arena, la resina y el alcohol furfuríli-  
co y después, una vez agregados los otros constituyentes líqui-  
dos, mezclando de nuevo durante 30 segundos. La arena así ob-  
25 tenida presentaba las mismas características que la arena obte-  
nida en el caso anterior y las curvas 1 y 3 eran casi idénticas.

Este ejemplo indica que, según el procedimiento  
de la solicitud de patente antes citada, se puede aumentar la  
densidad de una arena líquida cuyo ligante es una resina de  
30 urea-formol que puede estar fluidificada, ya sea sola o con

41-3020 26



1 adición de un poco de alcohol furfurílico, utilizando un agente de superficie que es el ácido n-dodecilbenzosulfónico solo o una mezcla de este ácido con ácido p-toluensulfónico.

5 Estas arenas cuyo ligante es una resina de urea-formol son utilizadas en particular para el moldeo de aleaciones ligeras, descomponiéndose la resina alrededor de 700°C pero no reaccionando con estas aleaciones ligeras.

EJEMPLO 2 (Figura 2)

10 Se fabrica una arena líquida con los componentes siguientes:

- 50 kg de arena silícea, granulometría 60 AFS;
- 1 kg de una mezcla constituida por 45 % de resina de urea-formol y 55 % de alcohol furfurílico; la resina de urea-formol tiene las características siguientes: F/U: 1,6; materia seca %: 60; viscosidad: 6 poises; pH 7,5; IR: 1,46; la mezcla de resina de urea-formol-alcohol furfurílico tiene una viscosidad de 0,6 poises y un índice de refracción de 1,48;
- 15 g de ácido fosfórico al 85 %;
- 9 g de ácido sulfúrico;
- 20 - 5 g de metanol;
- 550 g de agua;
- 6 g de ácido dodecilbenzosulfónico y
- 10 g de ácido p-toluensulfónico como agente de superficie.

25 Se realiza la mezcla de estos componentes mezclando primero durante un minuto los constituyentes arena y mezcla de resina y después mezclando de nuevo durante 30 segundos, después de la adición de los otros constituyentes líquidos.

30 Se realizan las diferentes medidas a una temperatura de 18 a 20°C y se trazan las curvas 1, 3 y 4 como se describe en la patente antes citada. Estas curvas son ilustradas

413020



26 MAR 1950

1 por el gráfico de la Figura 2.

La arena así preparada presenta las características siguientes: su fluidez es tal que el diámetro de extendido es de 370 mm; el apisonamiento obtenido después de hacer vibrar la arena es de 100 mm y la densidad de la arena es entonces de 1,60. Las medidas de la resistencia mecánica a la compresión dieron los resultados siguientes:

5  
10  
15  
20  
25  
30

$R_c$  30 minutos: 1 daN/cm<sup>2</sup>  
 $R_c$  1 hora : 6 daN/cm<sup>2</sup>  
 $R_c$  5 horas : 11 daN/cm<sup>2</sup>  
 $R_c$  24 horas : 17 daN/cm<sup>2</sup>.

#### EJEMPLO 3 (Figura 3)

Se fabrica una arena líquida con los componentes siguientes:

- 15  
20
- 50 kg de arena silícea, de granulometría 60 AFS,
  - 1 kg de una mezcla de 45 % de resina de urea-formol y del 55 % de alcohol furfurílico, teniendo la resina de urea-formol las características siguientes: F/U = 1,8; materia seca: 56 %; viscosidad: 3 poises; pH 8; IR: 1,46; la mezcla de resina de urea-formol-alcohol furfurílico presenta una viscosidad de 0,5 poises y un índice de refracción de 1,48.

Los otros constituyentes de la mezcla de arena líquida son los mismos que en el ejemplo anterior, en la misma cantidad pero con exclusión del metanol.

25  
30

Se efectúa la mezcla de la misma forma descrita en el Ejemplo 2 y se obtiene una arena líquida que presenta las características siguientes:

- diámetro de extendido: 370 mm;
- apisonamiento después de la vibración: 100 mm;
- densidad: 1,60;

413020<sup>15</sup>



- 1 - resistencia a la compresión:  $R_c$  30 minutos:  $2 \text{ daN/cm}^2$   
 $R_c$  1 hora :  $12 \text{ daN/cm}^2$   
 $R_c$  5 horas :  $17 \text{ daN/cm}^2$   
 $R_c$  24 horas :  $20 \text{ daN/cm}^2$

5 EJEMPLO 4 (Figura 4)

Se fabrica una arena líquida con los mismos componentes que en el Ejemplo 3, pero la mezcla de resina de urea-formol-alcohol furfurílico se utiliza en la proporción de 1,5 % (en lugar de 2). Las cantidades de los diversos constituyentes eran, por lo tanto, las siguientes:

- 10 - 50 kg de arena silíceo, de granulometría 60 AFS;  
- 0,750 kg de mezcla de resina urea-formol y alcohol furfurílico;  
15 - 201 g de ácido fosfórico;  
- 138 g de ácido sulfúrico;  
- 561 g de agua;  
- 58 g de ácido dodecilbenzosulfónico y 102 g de ácido p-toluensulfónico como agentes de superficie.

20 Se obtiene una arena líquida cuyas características son las siguientes:

- diámetro de extendido: 370 mm;  
- apisonamiento después de la vibración: 90 mm;  
- densidad: 1,60;  
25 - resistencia a la compresión:  $R_c$  30 minutos:  $1 \text{ daN/cm}^2$ ;  
 $R_c$  1 hora :  $3 \text{ daN/cm}^2$ ;  
 $R_c$  5 horas :  $5 \text{ daN/cm}^2$ ;  
 $R_c$  24 horas :  $8 \text{ daN/cm}^2$ .

Las curvas 1 y 3 trazadas como se indica en los Ejemplos precedentes están representadas en la Figura 4.

41302U



EJEMPLO 5 (Figura 5)

1

Se fabrica una arena líquida con los componentes siguientes:

- 50 kg de arena silícea, de granulometría 60 AFS;
- 5 - 1 kg de una resina de policondensación de urea-formol-alcohol furfurílico (U/F/AF) en la que el alcohol furfurílico representa el 60 % de la resina, F/U es de 2,3 y la viscosidad es de 1,5 poises;
- 220 g de ácido fosfórico;
- 10 - 120 g de ácido sulfúrico;
- 510 g de agua;
- 50 g de ácido dodecilbenzosulfónico y
- 10 g de ácido p-toluensulfónico como agentes de superficie.

15

El mezclado se realiza en las mismas condiciones descritas en los ejemplos anteriores y se obtiene una arena líquida que presenta las características siguientes:

- diámetro de extendido: 375 mm;
- apisonamiento después de la vibración: 100 mm;
- densidad: 1,62.

20

Las curvas 1 y 3 han sido trazadas como anteriormente y están representadas en la Figura 5.

EJEMPLO 6 (Figura 6)

Se prepara una mezcla de arena líquida con los componentes siguientes:

25

- 50 kg de arena silícea, de granulometría 60 AFS;
- 0,75 kg de una resina (U/F/AF) en la que el alcohol furfurílico representa el 85 % de la resina y que presenta las características siguientes:  $N_2 = 0,75$  %; viscosidad: 0,4 poises;
- IR = 1,50;
- 30 - 229 g de ácido fosfórico;

413020

26



- 1 - 153 g de ácido sulfúrico;  
- 663 g de agua;  
- 52 g de metanol;  
- 88 g de ácido dodecilbenzosulfónico y  
5 - 115 g de ácido p-toluensulfónico.

Las curvas 1 y 3 se trazan de la forma descrita anteriormente y se obtiene una arena líquida con las características siguientes:

- diámetro de extendido: 360 mm;  
10 - apisonamiento después de la vibración: 75 mm;  
- densidad: 1,55;  
- resistencia a la compresión:  $R_c$  1 hora: 2 daN/cm<sup>2</sup>;  
 $R_c$  5 horas: 4 daN/cm<sup>2</sup>;  
 $R_c$  24 horas: 10 daN/cm<sup>2</sup>.

15 Este ejemplo demuestra que la proporción de alcohol furfurílico en la resina puede llegar a ser del 85 % a condición de que este alcohol se encuentre bajo una forma policondensada. Sin embargo, el porcentaje de este ligante en la mezcla de arena líquida es reducido a 1,5 % (en lugar de 2 en  
20 la mayor parte de los ejemplos precedentes) porque si se utilizan porcentajes más elevados, ya no se puede fluidificar la mezcla de arena. Las resistencias mecánicas de la arena obtenida son por ello bastante débiles. El porcentaje de nitrógeno en la resina es muy bajo y esta mezcla de arena convendría  
25 para moldear el acero.

#### EJEMPLO 7 (Figura 7)

Se fabrica una mezcla de arena líquida con los componentes siguientes:

- 30 - 50 kg de arena de granulometría 60 AFS;  
- 1 kg de una resina constituida por una mezcla de un precon-

413020

26



- 1 densado de alcohol furfurílico-formol por una parte y resina de urea-formol por otra parte (AF/F) más UF; el alcohol furfurílico representa 70 % de esta mezcla y la resina de urea-formol utilizada presenta las características siguientes: F/U = 1,9; materia seca: 66 %; viscosidad: 6 poises; IR: 1,46;
- 5
- 220 g de ácido fosfórico;
  - 180 g de ácido sulfúrico;
  - 500 g de agua;
- 10
- 50 g de ácido dodecilbenzosulfónico y
  - 50 g de ácido p-toluensulfónico.

Se trazan las curvas 1 y 3 de la misma forma antes descrita y se obtiene una mezcla de arena líquida que presenta las características siguientes:

- 15
- diámetro de extendido: 375 mm;
  - apisonamiento después de la vibración: 90 mm;
  - densidad: 1,58;
  - resistencia a la compresión:  $R_c$  30 minutos: 1,2 daN/cm<sup>2</sup>;
  - $R_c$  1 hora : 4,5 daN/cm<sup>2</sup>;
- 20
- $R_c$  5 horas : 8 daN/cm<sup>2</sup>;
  - $R_c$  24 horas : 13 daN/cm<sup>2</sup>.

25 Así, con un ligante que contiene poco nitrógeno y mucho alcohol furfurílico, se obtiene una mezcla de arena cuyas resistencias mecánicas son superiores a las de la arena obtenida en el ejemplo anterior.

EJEMPLO 8

Se ha tratado de preparar una mezcla de arena líquida con los componentes siguientes:

- 30
- 50 kg de arena silíceas de granulometría 60 AFS;
  - 1 kg de una resina obtenida prepolimerizando un jarabe de

41-3020

26



1 urea-formol con alcohol furfurílico en las proporciones de  
60 % de alcohol furfurílico y 40 % de resina de urea-formol,  
cuyo contenido en nitrógeno es del 5,85 %, pero no ha sido  
posible fluidificar esta arena, cualesquiera que sean las  
5 proporciones y la naturaleza del agente tensoactivo y del  
diluyente ensayados.

EJEMPLO 8 bis (Figura 8)

Se prepara una arena líquida con los componentes  
siguientes:

- 10 - 50 kg de una arena de granulometría 60 AFS;
- 1 kg de una resina constituida por la resina (AF/UF) prece-  
dente a la que se ha añadido una resina de urea-formol con  
objeto de llevar el porcentaje de alcohol furfurílico en  
la mezcla al 55 %; la relación F/U de la resina urea-formol  
15 era de 2,3;
- 150 g de ácido fosfórico;
- 90 g de ácido sulfúrico;
- 50 g de metanol;
- 550 g de agua;
- 20 - 60 g de ácido dodecilbenzosulfónico y
- 100 g de ácido p-toluensulfónico.

Se obtiene una arena líquida cuyas características  
son las siguientes:

- 25 - diámetro de extendido: 365 mm;
- apisonamiento después de la vibración: 70 mm;
- densidad: 1,60;
- resistencia a la compresión:  $R_c$  30 minutos: 2 daN/cm<sup>2</sup>;
- $R_c$  1 hora : 5 daN/cm<sup>2</sup>;
- $R_c$  5 horas : 13 daN/cm<sup>2</sup>;
- 30  $R_c$  24 horas : 21 daN/cm<sup>2</sup>.

413020<sup>26</sup>



1

Las curvas trazadas como se ha indicado anteriormente están representadas en la Figura 8.

EJEMPLO 9 (Figura 9)

5

En este ejemplo se utiliza como ligante la resina del Ejemplo 8 bis después de haber prolongado la polimerización por cocción durante 1½ hora hasta ebullición en presencia de un catalizador ácido y después estabilizando por ajuste del pH a 7.

10

Entonces se fabrica una mezcla de arena con los componentes siguientes:

15

- 50 kg de arena de granulometría 60 AFS;
- 1 kg de una resina (AF/UF) "sobrepolimerizada" cuyo contenido en alcohol furfurílico es del 60 %, la viscosidad es de 35 poises, la relación F/U es de 2,3 y el índice de refracción es de 1,50;
- 150 g de ácido fosfórico;
- 90 g de ácido sulfúrico;
- 50 g de metanol;
- 550 g de agua;
- 20 - 60 g de ácido dodecilbenzosulfónico;
- 10 g de ácido p-toluensulfónico.

20

Las curvas 1 y 3 trazadas como anteriormente están representadas en la Figura 9 y las características de la arena obtenida son las siguientes:

25

- diámetro de extendido: 375 mm;
- apisonamiento después de la vibración: 90 mm;
- densidad: 1,60.

EJEMPLO 10

30

Se prepara una mezcla de arena líquida utilizando como ligante la resina "sobrepolimerizada" del Ejemplo 9, a

4130206



1 la que se ha añadido alcohol furfurílico de forma que el porcentaje de este último en la mezcla se lleva a 65 %; los diversos constituyentes eran, por lo tanto, los siguientes:

- 5 - 50 kg de arena de granulometría 60 AFS;
- 0,870 kg de resina (AF/UF) "sobrepolimerizada";
- 0,130 kg de alcohol furfurílico;
- 150 g de ácido fosfórico;
- 90 g de ácido sulfúrico;
- 50 g de metanol;
- 10 - 500 g de agua;
- 110 g de ácido dodecilbenzosulfónico y
- 100 g de ácido p-toluensulfónico.

Se obtiene una arena líquida que presenta las características siguientes:

- 15 - diámetro de extendido: 370 mm;
- apisonamiento después de la vibración: 100 mm;
- densidad: 1,58.

Se realizaron algunos ensayos para aumentar el porcentaje de alcohol furfurílico por adición a la resina (AF/UF) "sobrepolimerizada" hasta 70 %, pero la proporción de alcohol furfurílico libre es entonces demasiado elevada y no se llega a fluidificar las mezclas.

#### EJEMPLO 11

25 Se fabrica una mezcla de arena líquida utilizando como ligante una mezcla de un precondensado de alcohol furfurílico y una resina de urea-formol, llegando la proporción de alcohol furfurílico de esta mezcla a 70 %. A pesar de la elevada proporción de alcohol furfurílico en la mezcla, se consigue fluidificar esta última y obtener una arena cuyas características son casi iguales a las del Ejemplo 7.

30



1

Los Ejemplos 5 a 11 demuestran así que se puede utilizar resinas que contienen hasta 70 % e incluso 85 % de alcohol furfurílico, a condición de que éste se encuentre bajo una forma policondensada.

5

EJEMPLO 12 (Figura 10)

Este ejemplo demuestra que se puede preparar una arena líquida con una resina de urea-formol-alcohol furfurílico, utilizando como agente de superficie un agente activo aniónico.

10

Se prepara una mezcla de arena líquida con los componentes siguientes:

- 50 kg de una arena de granulometría 60 AFS;
- 1 kg de una mezcla al 45 % de resina de urea-formol y 55 % de alcohol furfurílico, siendo las características de la resina de urea-formol las mismas que las del Ejemplo 3;
- 0,90 kg de un catalizador constituido por 17 % de ácido fosfórico, 21 % de ácido sulfúrico y 62 % de agua;
- 0,15 kg de monolauriletanolamidosulfosuccinato sódico como agente de superficie;
- 0,10 kg de agua.

15

20

Se realiza la mezcla de la forma siguiente: en primer lugar se mezclan durante un minuto, la arena, la resina y el agente de superficie y el agua; después se mezclan durante 30 segundos suplementarios, una vez añadido el catalizador ácido. Se obtiene una arena líquida cuyas características son las siguientes:

25

30

- diámetro de extendido: 360 mm;
- apisonamiento después de la vibración: 30 mm;
- densidad: 1,50;
- resistencia a la compresión:  $R_c$  30 minutos: 0,5 daN/cm<sup>2</sup>;

-23-  
413020

26



- 1 - resistencia a la compresión:  $R_c$  1 hora : 2 daN/cm<sup>2</sup>;  
 $R_c$  5 horas: 4 daN/cm<sup>2</sup>;  
 $R_c$  24 horas: 9 daN/cm<sup>2</sup>.

5 Las curvas 1 y 3 trazadas como se ha indicado anteriormente están representadas en la Figura 10.

EJEMPLO 13 (Figura 11)

Este ejemplo demuestra que se puede preparar una mezcla de arena líquida cuyo ligante es una resina de urea-formol-alcohol furfurílico, utilizando como agente de superficie un agente activo catiónico.

10

Se fabrica una mezcla con los componentes siguientes:

- 50 kg de arena de granulometría 60 AFS;
- 1 kg de una mezcla de 45 % de resina de urea-formol (que presenta las mismas características que las del Ejemplo 3) y 55 % de alcohol furfurílico;
- 1 kg de un catalizador que contiene 18 % de ácido fosfórico, 18 % de ácido sulfúrico y 64 % de agua;
- 0,05 kg de acetato de laurilamina como agente de superficie;
- 0,05 kg de agua.

15

20

La mezcla se realiza de la misma forma que en el ejemplo anterior, mezclando primero durante un minuto la arena, la resina, el agente de superficie y el agua, agregando a continuación el catalizador ácido y mezclando de nuevo durante 30 segundos.

25

Se obtiene una arena líquida que presenta las características siguientes:

30

- diámetro de extendido: 390 mm;
- apisonamiento después de la vibración: 90 mm;
- densidad: 1,60 ;

4-13020



1 - resistencia a la compresión:  $R_c$  30 minutos:  $1,5 \text{ daN/cm}^2$ ;  
 $R_c$  1 hora :  $5 \text{ daN/cm}^2$ ;  
 $R_c$  5 horas :  $5 \text{ daN/cm}^2$ ;  
 $R_c$  24 horas :  $10 \text{ daN/cm}^2$ .

5 Las curvas 1 y 3 trazadas como se han indicado anteriormente están representadas en la Figura 11.

Se prepara una arena líquida de la forma antes descrita, pero utilizando acetato de oleilamina en lugar de acetato de laurilamina y se obtienen resultados idénticos.

10 A la vista de estos dos últimos ejemplos, se observará que las resistencias de las arenas obtenidas son menos elevadas que las de las arenas en las que el agente de superficie es un ácido o una mezcla de ácido alquilbenzosulfónicos, aunque los porcentajes de catalizador ácido sean más elevados.

15

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

#### REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento de fabricación de moldes y machos de fundición mecánica aumentada, según el cual se mezcla con una resistencia en un mezclador, durante 1 a 2 minutos una arena refractaria, un agente ligante que es una resina urea-formol o una resina urea-formol-alcohol furfurilico, un ácido orgánico o mineral que sirve de agente de fraguado del ligante, agua, un alcohol o una cetona, y un agente tenso-activo el cual proporciona una espuma que se baja antes del comienzo del fraguado de la arena y el cual se selecciona entre los siguientes:

25

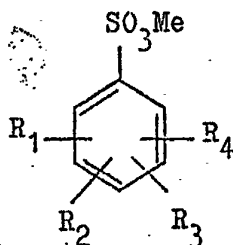
a) un alquilbenzosulfonato de fórmula I:

30



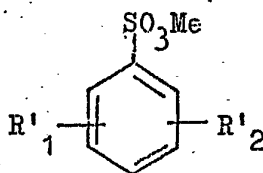
413020

19



10

(donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  representan cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, comprendiendo los grupos alquilo en total más de 9 átomos de carbono y ocupando una posición cualquiera sobre el núcleo bencénico con respecto al grupo sulfonilo y Me representa un átomo de hidrógeno o de un metal alcalino o un grupo HX, siendo X una amina), solo o en mezcla con un alquilbenzosulfonato de fórmula II:



20

(donde  $R'_1$  y  $R'_2$  representan cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_3$ );

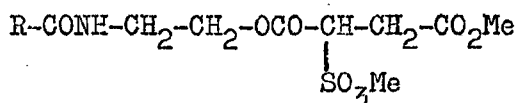
b) una sal de alquilamina de fórmula:



donde R es un grupo alquilo de más de 9 átomos de carbono e Y es el resto aniónico de un ácido;

25

c) un compuesto de fórmula:



30

donde R representa un grupo alquilo conteniendo más de 9 átomos de carbono y Me es un átomo de metal alcalino; con el fin de obtener una mezcla fluida; luego se efectúa la colada





1 de esta mezcla fluidificada en un molde que se somete a unas  
solicitaciones mecánicas tales como vibraciones y sacudidas,  
entre el momento en que la mezcla comienza a amontonarse y  
el momento en que empieza a endurecerse.

5 2.- Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
caracterizado porque el alquilbenzosulfonato de fórmula I  
es un n-dodecilbenzosulfonato o un tetraisobutilbenzosulfo-  
nato.

10 3.- Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
caracterizado porque el agente de superficie es una mezcla  
de n-dodecilbenzosulfonato y p-toluensulfonato.

15 4.- Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
caracterizado porque el agente de superficie es un compues-  
to de fórmula I ó II en las que Me representa un átomo de  
hidrógeno.

5.- Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
caracterizado porque el agente de superficie es el acetato  
de laurilamina.

20 6.- Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
caracterizado porque el agente de superficie es el acetato  
de oleilamina.

7.- Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
caracterizado porque el agente de superficie es un mono-lau-  
ril-etanolaminosulfosuccinato alcalino.

25 8.- Un procedimiento según una de las Reivindica-  
ciones 1 a 7, caracterizado porque el ligante es una mezcla  
de resina de formol-urea cuya relación F/U está comprendida  
entre 1 y 4 y alcohol furfurílico, siendo la proporción de  
este alcohol en la mezcla inferior o igual al 55%.

30 9.- Un procedimiento según una cualquiera de las





1 Reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el ligante es una resina constituida por un policondensado de urea, de formol y de alcohol furfurilico y conteniendo hasta 85 % de alcohol furfurilico.

5 10.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MOLDES Y MACHOS DE FUNDICION CON UNA RESISTENCIA MECANICA AUMENTADA.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintisiete páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 26 de Marzo de 1.973

BERNARDO UNGRIA

P.P.

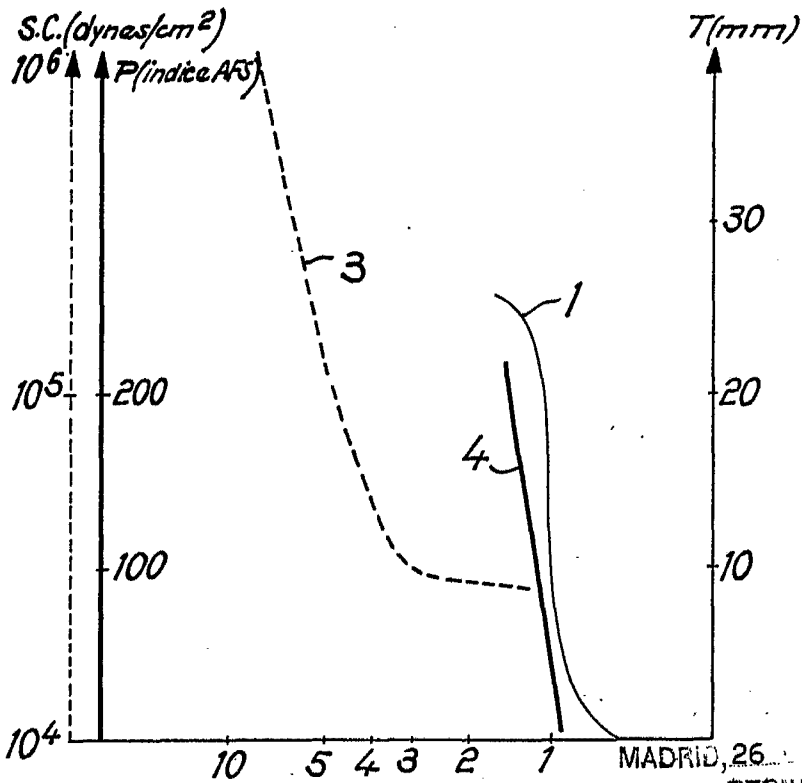
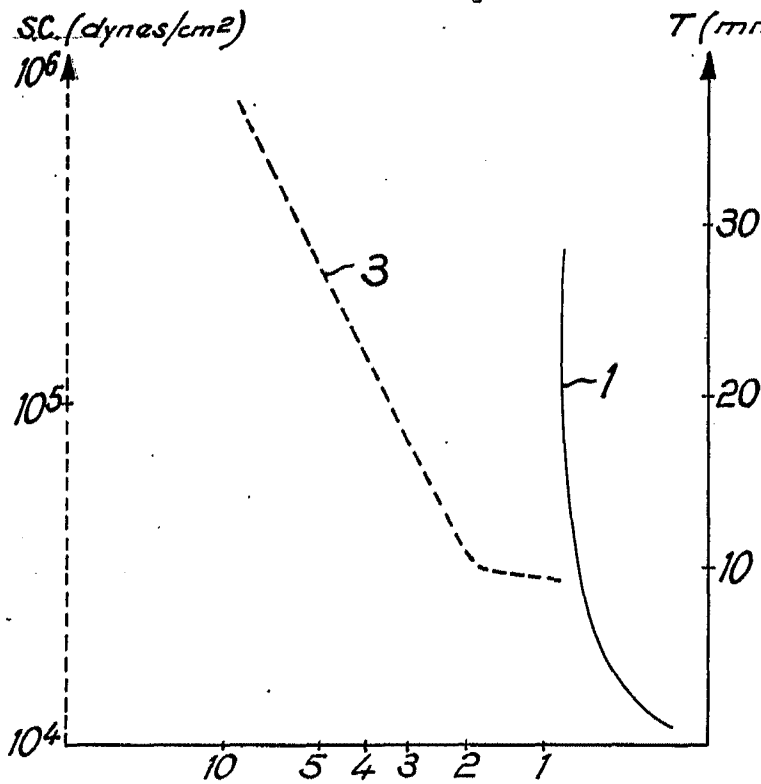
15

20

25

30

413020



MADRID, 26 de Marzo de 1973  
 BERNARDO UNGRÍA  
 P. P.

413020

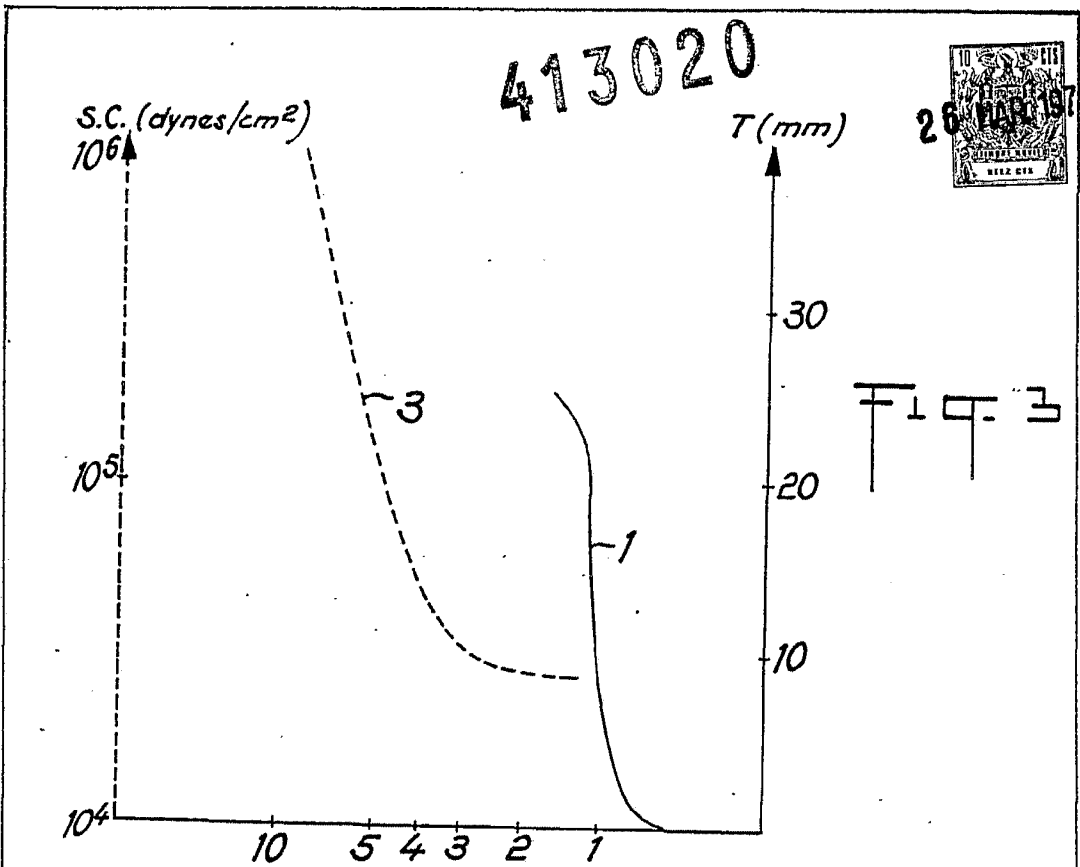


Fig. 3

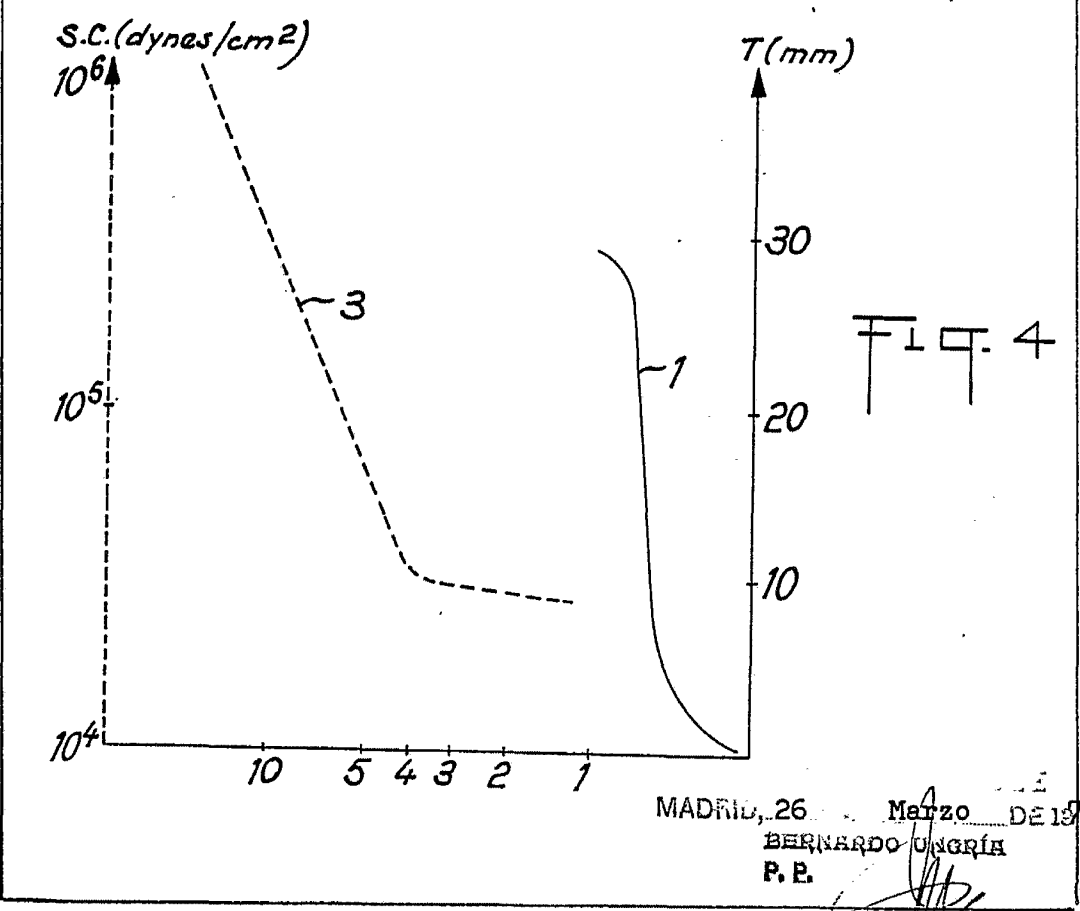
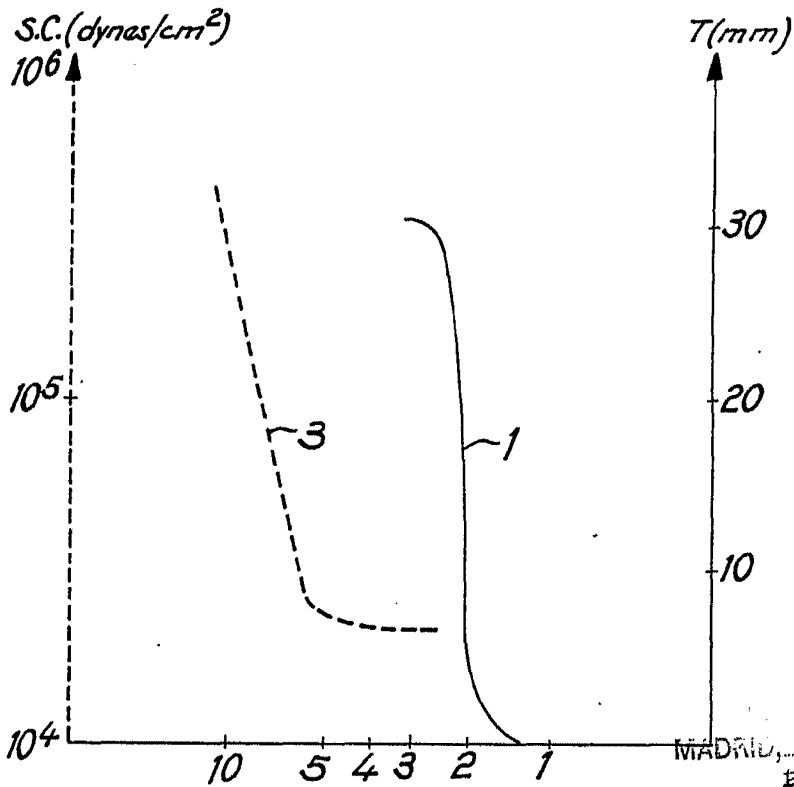
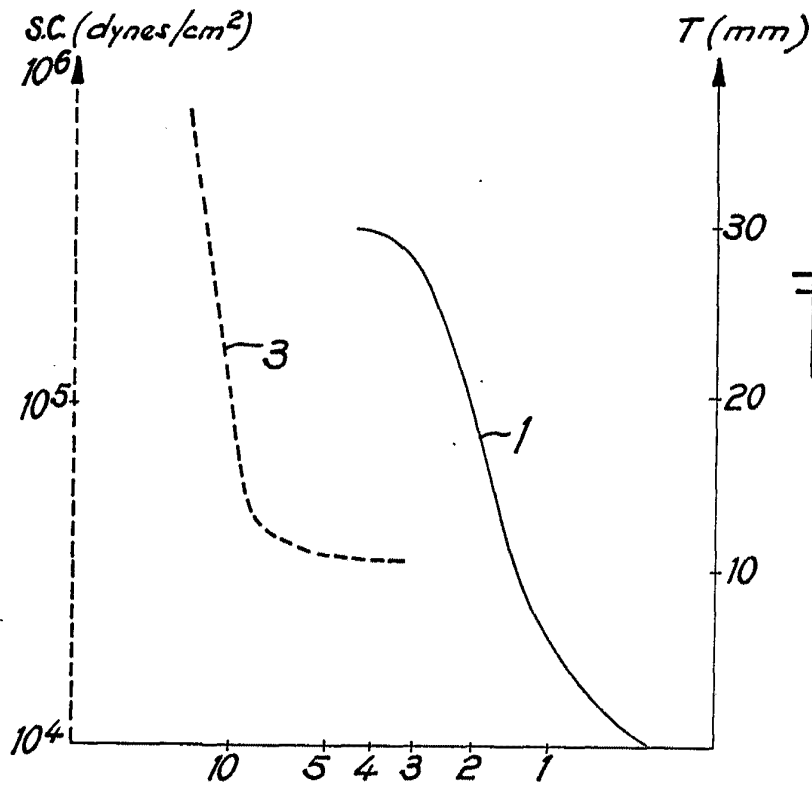


Fig. 4

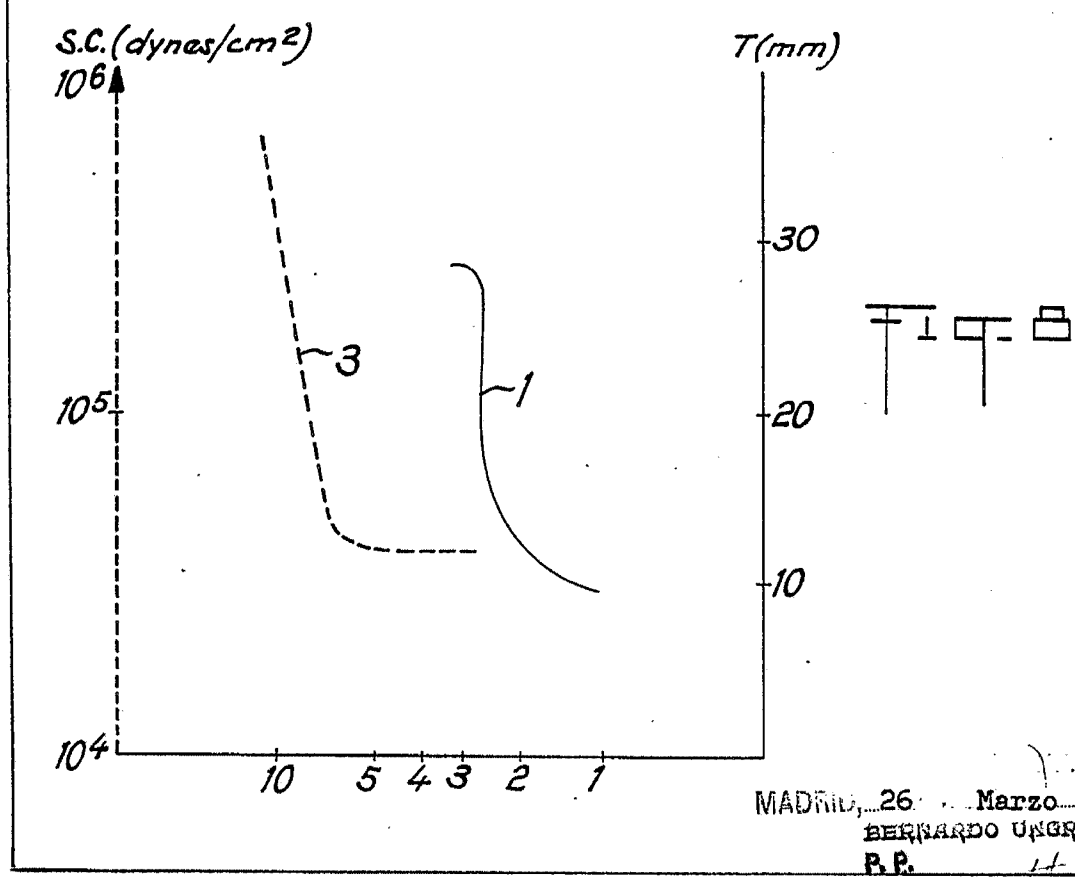
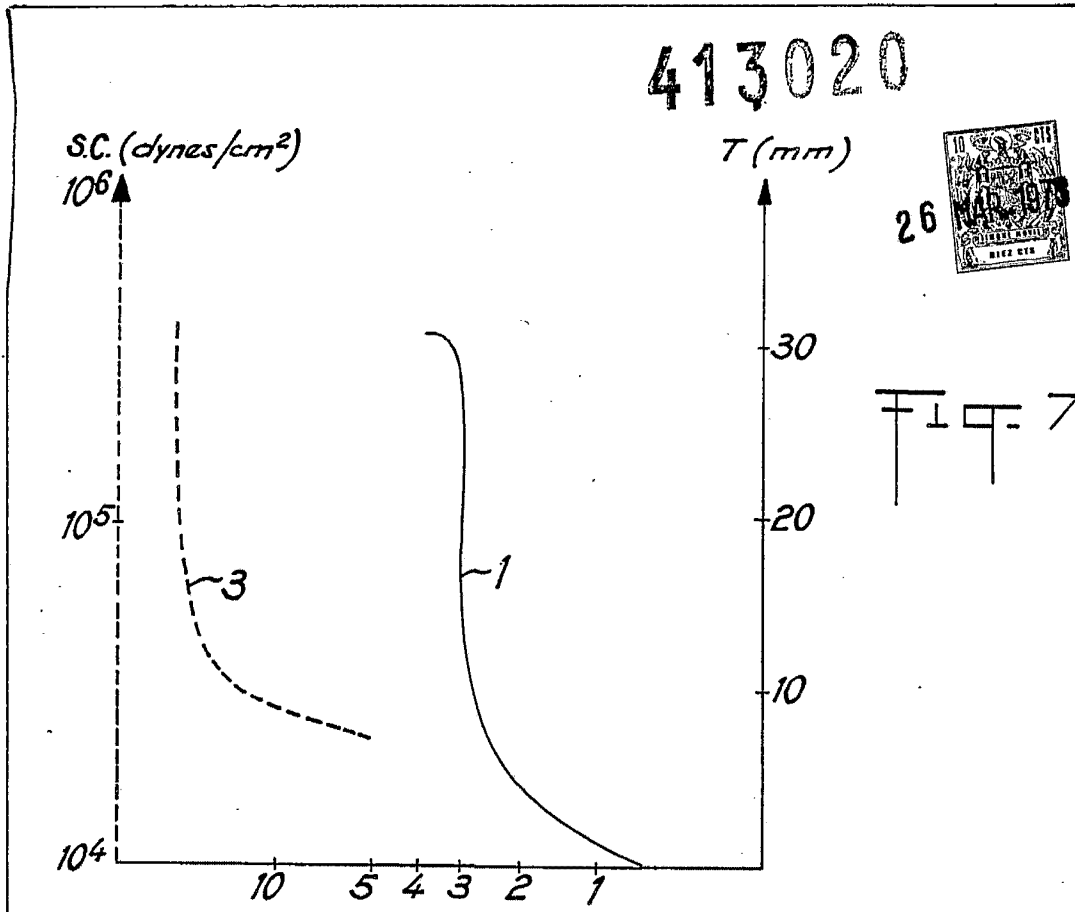
MADRID, 26 Marzo DE 1973.  
BERNARDO UNGRÍA  
P.E.

413020



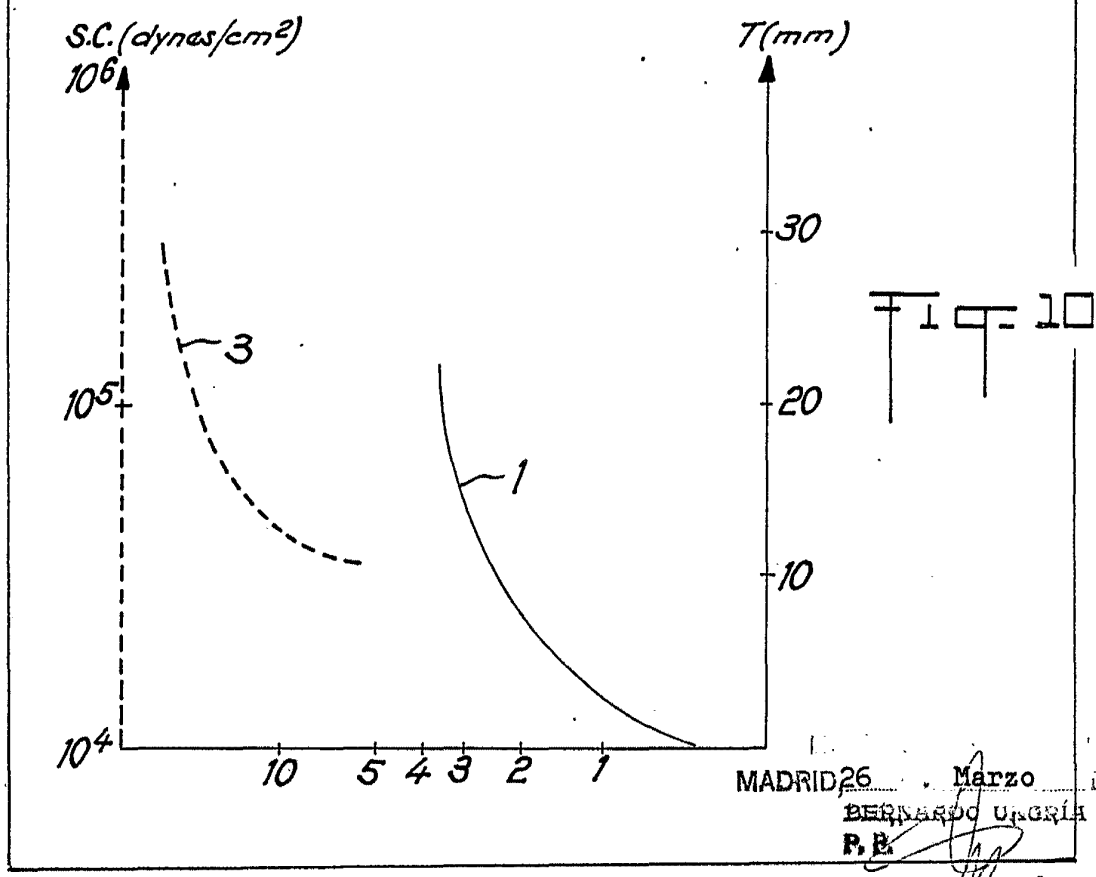
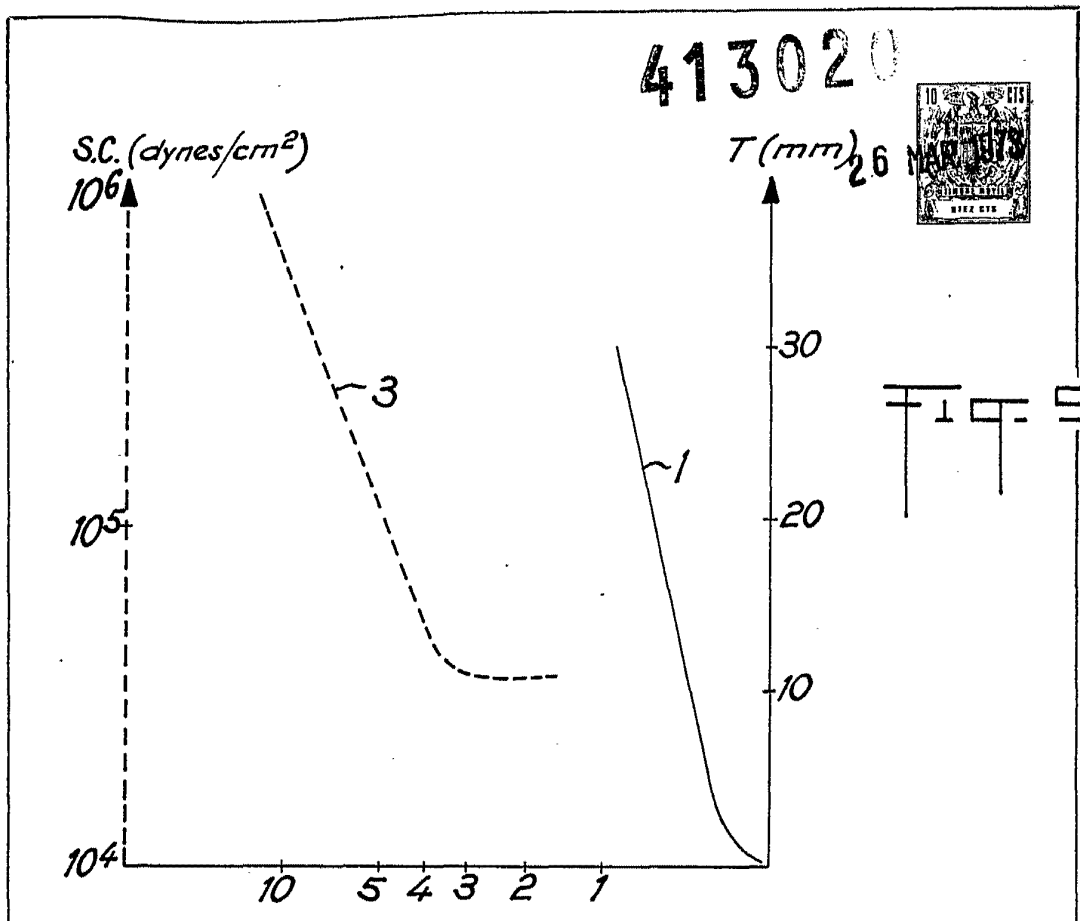
MADRID, 26 Mayo 1973  
BERNARDO UNGRIA  
P.E.

413020



MADRID, 26 Marzo DE 1973  
BERNARDO UNGRIA  
R.P.

413020



MADRID 26 Marzo DE 1973

BERNARDO UNGRÍA  
 P.E.

*[Handwritten signature]*

413020



26 MAR 1973

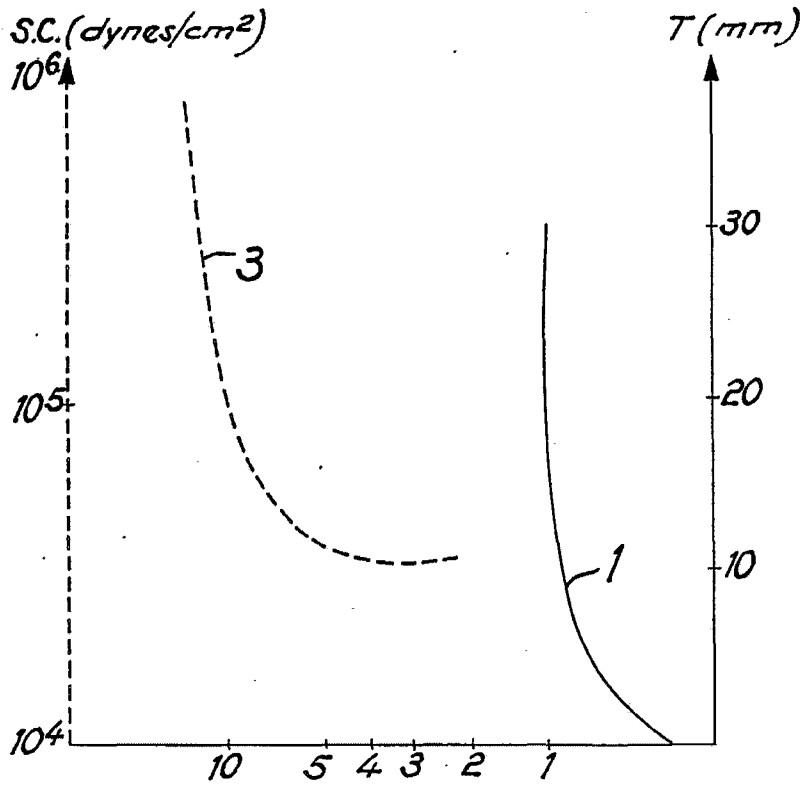


Fig. 11

MADRID, 26 de Marzo DE 1973.  
BERNARDO UNGRIA  
P. P.