

420619



F.E. 13-2-76
B J J C

Nº 420.619

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: ASHLAND OIL, INC.

RESIDENCIA: Post Office Box 2458, COLUMBUS, Ohio

43216, USA.

ENUNCIADO: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION
PARA LA FABRICACION DE FORMAS DE FUNDICION.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 307.720 del 17.11.72
" " " 307.722 " 17.11.72

420619

15 E



RESUMEN DE LA DIVULGACION

1

Una composición ligante apropiada para agregados de fundición que se obtiene a partir de ciertos productos de reacción de cetona-aldehído y resina de alcohol de furfuri-
lo y/o furano.

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

La presente invención se refiere a composiciones ligantes y a un método para curar tales composiciones. En particular, la presente invención se refiere a composiciones ligantes útiles en la técnica de la fundición para hacer núcleos y moldes que se endurecen a temperatura ambiente.

15

En la técnica de la fundición, los núcleos y los moldes utilizados para hacer fundiciones de metal se preparan comúnmente a partir de mezclas de un material agregado como arena, que se ha combinado con una cantidad aglutinante de un ligante polimerizable curable. Frecuentemente, se incluyen asimismo en estas mezclas cantidades menores de otros materiales, v.g., óxido de hierro, fibras de lino molidas, hulla pulverizada, arcilla y similares. El ligador permite que semejante mezcla de fundición sea moldeada o dada forma de la manera deseada y posteriormente curada para formar una estructura de soporte por sí mismo.

20

25

Típicamente, la arena se utiliza como material agregado, después de mezclarse la arena y el aglutinante resultante la mezcla de arena de fundición se apisona soplada o de otra manera introducida dentro de un patrón, tomando así la forma definida por la superficie adyacente del patrón. Luego, mediante el uso de un catalizador (v.g., cloruro de amonio) y/o el uso de calor se hace al polimerizar el ligador polimerizable, convirtiéndose en la mezcla de arena de

30



420619

1 fundición plástica, sin curar y con forma en un estado curado, sólido y duro. Este endurecimiento puede lograrse en el patrón original o en un patrón de retención.

5 Algunos de los procesos de la técnica anterior son bastante efectivos. Desafortunadamente, el empleo de ligantes de núcleo (v.g., "ligantes de caja caliente" que son curados al someterse a temperaturas elevadas, v.g., desde 107^o C. hasta 260^oC. aproximadamente, requiere que sean adecuadas las facilidades de calentamiento. Frecuentemente, es necesario mantener los núcleos verdes en los moldes o patrones originales durante este período de calentamiento, ya que muchos ligantes curables con calor (v.g., aceites de núcleo) no imprimen suficiente resistencia verde para hacer que los núcleos verdes retengan su forma delgada sin soporte exterior hasta el momento en que queda y pueda efectuarse el curado final. Igualmente, los ligantes que son curados por medio de catalizadores gaseosos muchas veces requieren que estén disponibles cámaras de gas. Adicionalmente, muchos de los ligadores que pueden ser curados con gas adolecen de las mismas deficiencias de resistencia verde o resistencia de separación como los ligantes curables con calor.

15 En un esfuerzo para preparar núcleos sin la necesidad de usar calor, catalizadores gaseosos y similares, se han hecho diversos intentos anteriores para preparar ligantes que sean capaces de curar a temperatura ambiente v.g., a temperaturas de aproximadamente 7,22^oC.- 49^oC. y de manera usual de 15,6^oC.-32,2^oC. aproximadamente. Se han desarrollado o sugerido para usarse como ligantes una variedad de materiales, pero estas composiciones de la técnica anterior han adolecido de una o más deficiencias. Típico de las defi-



420619

1

ciencias exhibidas por los ligantes de la técnica anterior, que se supone se curan a temperatura ambiente, ha sido la falta de capacidad de impartir rápidamente resistencia verde o resistencia de separación a los núcleos, una parte de la falta de resistencia a tensión, una vida de banco intolerablemente corta de las mezclas de fundición, alta toxicidad, incapacidad de combinar bien con todos los agregados de fundición, alta sensibilidad a la humedad, contaminación de la superficie de las piezas moldeadas y creación de agujeros de alfiler en las piezas moldeadas. A pesar de sus desventajas reconocidas, algunos de los ligantes de curado a temperatura ambiente son empleados ampliamente. Además, diversos ligantes de la técnica anterior son relativamente caros.

5

10

15

20

Es por tanto un objeto de la presente invención proveer composiciones ligantes de fundición capaces de curarse sin calentamiento. Es aún otro objeto de la presente invención proveer un proceso para producir núcleos y otras formas de fundición a partir de mezclas de fundición que incorporan a las composiciones de liga de la presente invención.

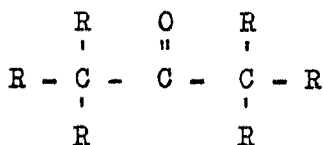
RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención trata de la composición para la fabricación de núcleos y moldes de fundición que comprende:

25

- (1) una cantidad mayor de agregado de fundición;
- (2) una cantidad de liga efectiva hasta del 10% en peso basado en el peso del agregado de un sistema ligante que contiene aproximadamente de 90 hasta 20% por peso de un producto de reacción de un aldehído y una acetona, seleccionado del grupo de cetonas que tienen la siguiente fórmula:

30



1
 5 en donde cada R es individualmente seleccionada del grupo de hidrógeno, alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, arilo de 6 a 14 átomos de carbono, y cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono, siempre que cuando menos dos R sean hidrógeno; ciclohexanona, y ciclopentanona, la relación molar del aldehido con respecto a la cetona es de aproximadamente 1:1 a 7:1; y desde aproximadamente 10 hasta 80% por peso de alcohol de furfurilo y/o polimero de furano; o un sistema ligante que contiene un producto de reacción desde aproximadamente 90 a 20% en peso de una mezcla de aldehido y una cetona como se define antes, la relación molar del aldehido con respecto a la cetona es de aproximadamente 1:1 a 7:1 y la presencia de desde aproximadamente 10 a 80% en peso de alcohol de furfurilo y/o polimero de furano. La presente invención trata asimismo con un proceso de fundición que comprende mezclar arena de fundición con una cantidad ligante hasta de 10% en peso, basada en la composición del sistema ligante antes descrito para formar por ello una mezcla de fundición.

DESCRIPCION DE LOS EJEMPLOS PREFERIDOS

25 Los agregados que pueden emplearse en la presente invención son aquellos comunmente empleados en preparar estructuras de fundición tal como arena. El agregado constituye el mayor constituyente y la porción ligante constituye una cantidad relativamente menor, generalmente menor de 10% en peso aproximadamente y frecuentemente dentro de los límites desde 0,25 hasta 5% en peso aproximadamente, basado en

30



420619

1

el peso del agregado. Muchas veces, el contenido del ligante va desde aproximadamente 1-3% basado sobre el peso del agregado. Aún cuando el agregado empleado es preferentemente seco, generalmente puede tolerarse una humedad de hasta el 1% en peso con base en el peso del agregado.

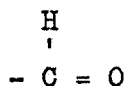
5

El sistema ligante empleado en la presente invención se obtiene a partir de un aldehido, una cetona y un alcohol furfurilo y/o resina de furano. El aldehido y la cetona pueden reaccionarse previamente y luego mezclarse con el alcohol de furfurilo y/o la resina de furano. Además, el aldehido y la cetona pueden reaccionarse en la presencia de toda una porción del alcohol de furfurilo y/o la resina de furano, si se desea.

10

15

El aldehido se puede emplear en la presente invención y puede ser cualquier compuesto que tenga un grupo activo



20

25

característico de los aldehidos. Los reactivos de aldehidos apropiados incluyen los aldehidos ali-fáticos y los aldehidos aromáticos, incluyendo aldehidos heterociclicos. Son ejemplos no limitativos de reactivos apropiados de aldehido del formaldehido, (incluyendo formas poliméricas, tal como paraformaldehidos y trioxano): acetaldehido, propionaldehido, butiraldehido, acroleina, crotonaldehido, triglaldehido o, benzaldehido, salicilaldehido, cinamaldehido, glicoxal y mezclas de los anteriores aldehidos. El formaldehido es el reactivo de aldehido preferido, y el paraformaldehido es la forma preferida de formaldehido por emplearse.

30

Una ventaja particular del uso de paraformaldehido es que la deshidratación del polimero es relativamente fácil



420619

1

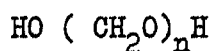
en comparación con la de un polimero formado a partir de fuentes substancialmente acuosas de formaldehido tal como formalina.

5

El paraformaldehido es una fuente sustancialmente libre de agua de formaldehido y es una mezcla de glicoles de polioximetileno que contienen usualmente desde 90 hasta 99% en peso aproximadamente de formaldehido con el resto formado principalmente de agua libre y combinada. Se reconoce, desde luego, que el paraformaldehido puede incluir mezclas de glicoles de polioximetileno que contienen hasta aproximadamente 80% de formaldehido con el resto formado principalmente de agua libre y combinada, siempre que la mezcla sea aún un material sólido. Usualmente, los grados comerciales de paraformaldehido contienen desde aproximadamente 91 hasta 98% de formaldehido. La composición química del paraformaldehido puede expresarse por la siguiente fórmula:

10

15

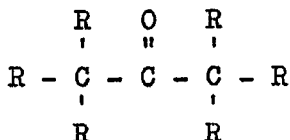


20

en donde n es igual a 8 hasta 100. Normalmente, la mayoría de los glicoles de polioximetileno en el paraformaldehido contienen más de 12 unidades de formaldehido aproximadamente por molécula. El paraformaldehido tiene un punto de fusión desde aproximadamente 120 hasta 170°C.

25

Las cetonas que pueden emplearse en la presente invención incluyen ciclohexanona, ciclopentanona, y aquellas representadas por la siguiente fórmula:



30

Cada R es individualmente seleccionado del grupo de hidró-

420619



1

geno, el grupo alquilo desde aproximadamente uno a ocho átomos de carbono, el grupo arilo desde 6 a 14 átomos de carbono, y el grupo cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono, siempre que cuando menos dos R sean hidrógeno.

5

Algunos ejemplos de los apropiados grupos alquílicos incluyen metilo, etilo, propilo, n-butilo, pentilo, hexilo y acilo. Los ejemplos de apropiados grupos arílicos incluyen fenilo y naftilo. Algunos ejemplos de los grupos alquílicos son ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Algunos ejemplos de la cetona de la anterior fórmula que pueden emplearse en la presente invención incluyen acetona, metil etil cetona, metil propil cetona. La cetona preferida es acetona.

10

15

20

Las relativas relaciones molares del aldehído con respecto a la cetona empleada en la presente invención van desde aproximadamente 7:1 a 1:1. Las relaciones molares preferidas siendo de aproximadamente 1:2:1 hasta 3.0:1. Los polimeros producidos de las relaciones preferidas molares no tienen prácticamente olor de aldehído. Usualmente, los moles de aldehído por mol de cetona empleada no son mayores que el número de grupos R de la cetona que son hidrógenos.

25

La reacción entre la cetona y el aldehído se realiza bajo condiciones alcalinas a un pH desde aproximadamente 8 hasta 11,5 y preferentemente desde aproximadamente 9 hasta 11.

30

Los ejemplos de algunos catalizadores apropiados incluyen las sales de metal alcalino de material fenólico tal como las sales de sodio, potasio o litio de fenol, de los cresoles y de los xilenoles así como de los fenoles arílicos terciarios, de los fenoles fenílicos y de los fenoles de difenil, naftaleno, antraceno, etc. Además, las sales de



1420619

1

metal alcalino de catecol, hidroquinona y resorcinol son apropiadas como catalizadores para preparar los productos de condensación empleados en la presente invención.

5

Algunos otros ejemplos de catalizadores apropiados incluyen los óxidos, peróxidos e hidróxidos de los metales alcalinos y de los metales alcalino térreos así como de las sales de estos elementos con ácidos tales como carbónico, bórico, ácido fosforoso y ácido fosfórico.

10

Como una indicación del gran número de posibles catalizadores alcalinos, puede decirse que en el caso de un solo metal alcalino tal como sodio, puede usar cualquiera de los siguientes: sodio en estado metálico, óxido de sodio, peróxido de sodio, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, borato de sodio, fosfato trisódico, metóxido de sodio, etóxido de sodio y fenato de sodio.

15

Los catalizadores preferidos son las sales de metal alcalino de materiales fenólicos y particularmente del fenol.

20

La sal de metal alcalino del fenol puede formarse en el sitio en el medio de reacción. Por ejemplo, el fenato de sodio se forma convenientemente en el sitio a partir de NaOH y fenol. Las sales de los materiales fenólicos pueden suprimir la reacción lateral de Cannizzaro debido a la presencia del fenol. Asimismo estos catalizadores preferidos hacen posible el controlar la reacción.

25

30

La cantidad de catalizador empleada puede variar sobre una amplia gama siempre que el pH de la mezcla de reacción se encuentre dentro de la gama de 8 hasta 11,5 aproximadamente. La cantidad de catalizador no debe ser tan alta como para hacer la reacción incontrolable debido al fenómeno

420619



1
5
exotérmico de la reacción. Esta cantidad desde luego dependerá de la capacidad del medio de reacción y/o el equipo de reacción para eliminar el calor de la reacción. Asimismo, la mezcla de reacción puede contener materiales auxiliares tales como fenol, que amortigua la mezcla de reacción al pH deseado.

10
15
La reacción se realiza preferentemente a menos de la temperatura de reflujo de la cetona para controlar fácilmente la reacción. Sin embargo, pueden emplearse temperaturas superiores siempre que el sistema de reacción sea capaz de eliminar el calor exotérmico de la reacción, por ejemplo, la reacción puede contener materiales distintos a la cetona y el aldehído tal como fenol y alcohol de furfurilo que desactivan y actúan como cojines de calor. Cuando se emplea una fuente acuosa de un aldehído, tal como formalina, el agua contenida actúa como cojín de calor. La reacción puede realizarse bajo presiones subatmosféricas, atmosférica o super-atmosférica. Generalmente se prefiere la presión atmosférica.

20
25
Además, la cetona y el aldehído pueden reaccionar en la presencia de reactivos de modificación tales como fenoles y amidas. En particular, puede emplearse fenol y/o urea en la reacción. Generalmente, la cantidad de estos reactivos de modificación pueden ser hasta de 100 mol por ciento de la cetona y preferentemente se encuentra entre 50 y 50 mol por ciento aproximadamente de la cetona.

30
La reacción puede realizarse al agregar todo el material de reacción al comienzo de la reacción o por la adición en secuencia de uno o más de los constituyentes empleados en la reacción. En particular, es deseable agregar el



420619

catalizador o el aldehído en dos o más etapas.

1 La reacción se termina normalmente cuando el medio
de reacción tiene una viscosidad Gardner-Holdt de E-H y/o
tolerancia de agua de aproximadamente 150 hasta 250% depen-
5 diendo de cuales de estos parámetros se logre primero. Des-
pués de la reacción, la mezcla de reacción se neutraliza
a una gama de pH de aproximadamente 6,0 hasta 7,5 al agregar
se un ácido tal como ácido fórmico, ácido acético y ácido
fosfórico. El polímero se somete después usualmente a deshi-
10 lación al vacío con el fin de separar el agua y/o distintos
constituyentes volátiles. La destilación a vacío se realiza
normalmente a una temperatura no mayor de 90°C. aproximada-
mente. Además, el polímero puede someterse a destilación
bajo presión atmosférica, empleando temperaturas más altas
15 tales como 125°C. si se desea. Después de la destilación,
el polímero generalmente tiene una viscosidad Gardner-Holtz
de cuando menos Z. Muchos de los polímeros de la presente
invención tienen viscosidades Gardner-Holdt mayores a Z.

20 Una ventaja particular en el uso del paraformaldehí-
do es que la deshidratación del polímero es relativamente
fácil en comparación con la de un polímero formado de otras
fuentes de formaldehído tales como formalina. El polímero
de esta cetona-formaldehído se prepara en un medio sustan-
cialmente no acuoso.

25 El otro componente del sistema ligante es alcohol de
furfurilo y/o resina de furano. El alcohol de furfurilo y/o
la resina de furano se mezcla simplemente con el producto
de reacción de cetona y aldehído que puede agregarse a la
cetona en el aldehído durante la preparación del polímero
30 de cetona-aldehído. Desde luego, una porción del alcohol de
furfurilo y/o la resina de furano puede agregarse durante

-12-
420619



1 la preparación del producto de reacción de cetona y aldehido y lo restante puede agregarse al producto de reacción.

5 Los polimeros de furano incluyen productos de reacción de alcohol de furfurilo y de aldehidos tales como formaldehido. Además, los productos de reacción de aldehido y alcohol de furfurilo pueden modificarse con cantidades variantes de reactivos tales como fenol y urea. Sin embargo, se prefiere que el polímero de furano así como toda la mezcla ligante, se encuentren libres de materiales que contienen nitrógeno.

10 El agregar compuestos que contienen nitrógeno, tal como urea, al sistema ligante se cree que es la causa de algunos defectos que se han notado en las coladas de metal, particularmente las piezas fundidas de acero. Aunque no se desee quedar limitado por cualquier teoría particular, se desprende que el metal derretido que es vaciado contra el molde de arena da lugar a que esos compuestos que contienen nitrógeno se descompongan para formar gas de nitrógeno. Si este gas de nitrógeno es absorbido o atrapado en el metal derretido, se produce un defecto en la pieza fundida de metal que se menciona algunas veces como "porosidad de agujero de alfiler".

25 Las relaciones molares del formaldehido con respecto al alcohol de furfurilo que pueden emplearse pueden variar ampliamente. Por ejemplo, el polímero de furano puede prepararse desde 0,4 hasta 4 moles aproximadamente de alcohol de furfurilo por cada mol de formaldehido y preferentemente 0,5 hasta 2 moles aproximadamente de alcohol de furfurilo por cada mol de formaldehido.

30 El polimero de furano que puede emplearse en la

420619



1

presente invención puede ser cualquiera de los diversos polimeros de furano que se conocen como apropiados para los fines de fundición. Los ejemplos de estos polímeros de furano incluyen obtenidos desde aproximadamente una mol de fenol, aproximadamente 0,2 a 2 moles de alcohol de furfurilo y aproximadamente a 3 moles de formaldehido tal como se describe en la patente de los Estados Unidos número 3.312,650. Además, las patentes de los Estados Unidos números 3.222.315 y 3.247.556 describen diversas resinas de furano modificadas de urea que pueden emplearse para los fines de esta invención pero que no son particularmente preferidas ya que tienden a ocasionar agujeros de alfiler. Los polímeros de furano se preparan generalmente por la polimerización en la presencia de un catalizador ácido.

5

10

15

20

La resinas de furano preferidas son aquellas preparadas de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente Australiana número 423.636, cuya divulgación se incorpora aquí por referencia. Las resinas de furano se preparan al polimerizar parcialmente el formaldehido y alcohol de furfurilo en presencia de un catalizador ácido, deteniendo la polimerización en una etapa intermedia al neutralizar el catalizador ácido para formar por ello un prepolímero de furano y posteriormente calentar el prepolímero así obtenido en presencia de un catalizador de ion de metal.

25

30

En particular, el alcohol de furfurilo, el formaldehido (v.g., en forma de formalina o paraformaldehido) y un disolvente orgánico inerte (v.g., xileno) se cargan en una vasija de reacción. Luego, el catalizador ácido, (v.g., ácido fosfórico y ácido paratolueno sulfónico) se agrega a la vasija de reacción y la mezcla restante se calienta

420619



775

1 bajo condiciones de reflujo y mantenida bajo estas condicio-
nes hasta que la reacción ha proseguido al grado deseado de
polimerización. El agua de la reacción y cualquier agua con
cualquiera de los reactivos es separada durante la polime-
5 rización, usualmente a través de una trampa en el condensa-
dor de reflujo. El grado de polimerización puede seguirse
al medir la cantidad de agua separada o al medir la visco-
sidad, el índice de refracción, el contenido de formaldehi-
do libre y el pH de la mezcla de reacción. Cuando se ha ob-
10 tenido el grado deseado de polimerización, el catalizador
ácido será neutralizado para suspender la polimerización adi-
cional y se agregará un catalizador de ion de metal (v.g.,
óxido de plomo) al prepolímero. Después de lo cual el disol-
vente orgánico será calentado para destilar cera y destruir
15 el formaldehído libre derretido. Se ha notado que cuando el
prepolímero es calentado a una proporción uniforme (v.g.,
0,56° - 1,67°C. por minuto) en la presencia de un cataliza-
dor de ion de metal, se alcanza un punto (v.g. aproximadamen-
te 132°C) cuando la temperatura será incrementada instantá-
20 nea y espontáneamente a una proporción más rápida en virtud
del calor extra que es suministrado al sistema por la des-
trucción del formaldehído libre de resina (que es una reac-
ción exotérmica).

25 El prepolímero puede luego enfriarse. Usualmente se
agrega un material alcalino para ajustar el pH del polímero
de 6 hasta 7,5 aproximadamente.

Estos prepolímeros de furano pueden prepararse en
presencia de monómeros que son copolimerizables con formal-
dehído y alcohol de furfurilo, tal como fenol.

30 Puede usarse formaldehído en cualquiera de sus di-



1

versas formas, (v.g., formalina, trioxano y paraformaldehido). El uso del paraformaldehido es preferido, si se usa frecuentemente para formaldehido como la fuente de formaldehido, es necesario proveer suficiente acidez a la mezcla de reacción para disolver el paraformaldehido ya que, bajo condiciones neutras, el paraformaldehido es insoluble en muchos disolventes orgánicos.

5

10

Se obtienen resultados mejorados (en términos de funcionamiento de uso final) y la presencia de agua en el prepolímero de furano terminado es reducida al mínimo o evitada. Por consiguiente, el uso de la formaldehina, (que contiene una cantidad significativa de agua) debe evitarse cuando sea posible.

15

20

Mediante el uso de una fuente sustancialmente libre de agua de formaldehido, (v.g., para formaldehido y al realizar la reacción de polimerización en un disolvente inerte que hierve a aproximadamente 100°C (v.g., como por el uso de xileno) pueden alcanzarse temperaturas superiores de reacción y el agua puede separarse rápida y efectivamente. Con la forma preferida del presente proceso, el contenido de agua del prepolímero es típicamente menor a un porcentaje basado en el peso del producto final.

25

30

Las condiciones de reacción que pueden usarse para formar los prepolímeros de furano son aquellas condiciones de temperatura y presión que favorecen la polimerización con catalizador ácido de alcohol de furfurilo con formaldehido. La selección de las condiciones apropiadas de temperatura y presión, así como la selección de un catalizador ácido apropiado, son todo, etapas, dentro de los conocimientos técnicos. Por tanto, la presión puede ser subatmosférica,

1420619



1

atmosférica o superatmosférica. Generalmente es aceptable la presión atmosférica. La temperatura puede variar ampliamente, aún cuando se prefiere las temperaturas de reacción superiores a 100°C. en virtud de las proporciones deseables de reacción que se obtienen y el bajo contenido de agua que resulta con el empleo de temperaturas superiores.

5

Las relaciones molares del formaldehído con respecto al alcohol de furfurilo que puedan emplearse bien pueden variar ampliamente. Se han obtenido buenos resultados usando desde 0,6-1,6 moles de formaldehído por cada mol de alcohol de furfurilo. Un grupo particularmente útil de prepolímeros puede hacerse utilizando una relación molar de formaldehído con respecto al alcohol de furfurilo desde 0,9 - 1,2 moles de formaldehído por cada mol de alcohol de furfurilo.

10

15

Los apropiados catalizadores de ion de metal incluyen las sales básicas y óxidos de los diversos metales. De los catalizadores de ion de metal polivalentes, los iones metálicos divalentes son preferidos. Los iones de zinc y de plomo son especialmente preferidos. Las concentraciones de catalizador pueden variar como se muestra por los ejemplos. Típicamente, los catalizadores (v.g., compuestos de estos iones metálicos) serán usados a niveles de 0,1 - 0,5% basado en el peso del alcohol de furfurilo. Los catalizadores ilustrativos incluyen:

20

25

Oxido de plomo (pbO)

Naftenato férrico

Naftenato de plomo

Naftenato de cobalto

Hidroxido de plomo

30

Hidroxido de sodio



- 1 Acetato de plomo
- Naftenato de Zinc
- Octoato de Plomo
- Oxido de zinc

- 5 Neodecanato de plomo
- Neodecanato de zinc

De estos catalizadores, el óxido de zinc, el óxido de plomo, el naftenato de plomo, y el naftenato de zinc son particularmente preferidos.

10 Al usar catalizadores de ion de metal como tratamiento o como una etapa de proceso en la manufactura de prepolímeros de furano, es posible reducir de manera significativa el contenido de formaldehído libre de tales prepolímeros (v.g., reducido desde más de 10% a menos de 2%).

15 Usualmente cuando se emplea una resina de furano, se agrega junto con el alcohol de furfurilo. Una combinación particularmente apropiada de una mezcla de 50-50 de resina de furano y alcohol de furfurilo.

20 El sistema ligador contiene desde 90 hasta 20 por ciento por peso aproximadamente y de preferentemente 65 hasta 25 por ciento aproximadamente de polímero de aldehído y cetona; y desde 10 hasta 80 por ciento por peso aproximadamente y de preferentemente 25 hasta 75 por ciento por peso aproximadamente del total del alcohol de furfurilo y/o la resina de furano; y/o el sistema ligante contiene

25 un producto de reacción de 90 hasta 20 por ciento por peso aproximadamente y preferentemente debe desde 65 hasta 20 por ciento por peso aproximadamente de una mezcla de aldehído y cetona en la presencia de 10 hasta 80 aproximadamente

30 y de preferencia desde 25 hasta 75 por ciento por peso apro

420619



ENT

1

ximadamente del alcohol de furfurilo y/o el polimero de furano. Los anteriores porcentajes por peso se basan sobre la suma del alcohol de furfurilo y/o el polimero de furano y la mezcla o polimero de aldehido de cetona.

5

Es preferible emplear desde 70 hasta 35 por ciento por peso aproximadamente de la mezcla de aldehido y cetona y desde 30 hasta 75 por ciento por peso aproximadamente del total de alcohol de furfurilo y/o resina de furano.

10

Los sistemas ligantes de la presente invención son capaces de cura a temperatura ambiente que se usa aquí para incluir el curado por reacción química sin la necesidad de dispositivo de calentamiento exterior. Sin embargo, dentro de la descripción general de la cura a temperatura ambiente, hay un número de diferentes mecanismos de cura a temperatura ambiente que pueden emplearse. Por ejemplo, la cura a temperatura ambiente se circunda tanto a la cura con aire como a la de sin cocer. Normalmente, una cura a temperatura ambiente es efectuada a temperatura ambiente desde aproximadamente 15,6°C. hasta 32,2°C. Los sistemas ligantes que poseen la capacidad de someterse a cura a temperatura ambiente pueden asimismo curarse a temperaturas elevadas, pero pueden distinguirse de los ligantes capaces de curarse con calor en virtud de la capacidad de estos últimos de curarse con calentamiento exterior.

15

20

25

30

Con el fin de fomentar el curado a temperatura ambiente de la mezcla del ligante agregado, es preferido agregar un catalizador ácido. El catalizador ácido empleado en cantidades desde 5 hasta 45% por peso aproximadamente basado sobre el peso total del sistema ligante preferentemente desde 20 hasta 30% por peso aproximadamente basado

420619



1

en el peso del sistema ligante. Los ejemplos de algunos catalizadores de ácido apropiados incluyen ácido inorgánicos fuertes tales como ácido clorhídrico, y ácido sulfúrico y ácidos orgánicos fuertes, incluyendo los ácidos aromáticos sulfónicos, tal como ácido benceno sulfónico, ácido benceno disulfónico y ácido feno sulfónico, y los ácidos tolueno sulfónicos tal como ácido para toluenos sulfónicos. En algunos casos, son deseables las mezclas de los ácidos.

5

La mezcla de fundición puede opcionalmente, contener otros ingredientes, tal como óxido de hierro, fibras de lino molidas, cereales alimenticios, alquitrán, harinas refractarias y similares.

10

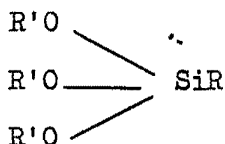
La mezcla de fundición puede incluir asimismo otros ligantes de fundición en cantidades hasta de 50 por ciento por peso del polímero de cetona y aldehído originalmente desde 5 hasta 35 por ciento por peso aproximadamente del polímero de cetona y aldehído. Tales ligantes de fundición incluyen polímeros de urea y formaldehído y polímeros fenólicos tal como los polímeros de fenol y aldehído y los polímeros de fenol modificado con urea y aldehído y similares.

15

20

Un aditivo particularmente valioso para las composiciones ligantes de la presente invención es un silano que tiene la fórmula general:

25



30

en donde R' es un radical de hidrocarburo y preferentemente un radical alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y R es un radical alquilo, un radical alquilo alcoxi sustituido o un radical alquilo alquilo-amino sustituido en donde los grupos

420619



1

de alquilo tienen desde 1 a 6 átomos de carbono. El silano antes mencionado al emplearse en concentraciones de 0,1 a 2% basado en y sobre el ligante mejoran la adhesión del ligante de la partícula agregada de fundición.

5

Los ejemplos de algunos silanos apropiados incluyen sililpropetilenodiamina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) - gama y trimetoxi.

10

Como es contemplado actualmente, las composiciones de liga de la presente invención pueden suministrarse en un paquete del catalizador ácido y suministrarse en un segundo paquete. Por tanto, los ligantes y el catalizador de la presente invención podrían venderse, embarcarse y almacenarse ordinariamente como dos paquetes separados. En el momento de su empleo el contenido de los dos paquetes podría combinarse, con el agregado de fundición para formar la mezcla de fundición.

15

Los métodos de distribuir ligantes sobre las partículas de agregado es bien conocido para aquellos con conocimientos en la técnica.

20

En el uso ordinario de las composiciones de la presente invención para preparar formas de fundición se emplean los siguientes pasos:

25

(1) formar una mezcla de fundición que contiene un agregado (v.g. arena) y el contenido del ligante y los catalizadores;

(2) introducir la mezcla de fundición dentro de un molde o patrón para obtener por ello un núcleo verde;

30

(3) permitir que el núcleo verde permanezca en el molde o patrón un tiempo cuando menos suficiente para que el núcleo logre una mínima resistencia de separación (v.g.,



420619

se vuelva a deshacer por sí mismo); y

1 (4) posteriormente separar el núcleo verde del molde o patrón y permitir curar a temperatura ambiente obteniendo por ello un núcleo vivo, duro, sólido y curado.

5 Opcionalmente, el núcleo verde de la presente invención puede separarse del molde o patrón y cocerse para acelerar el curado.

10 La presente invención hace posible preparar formas de fundición a partir de sistemas ligantes sin la necesidad de emplear compuestos que contengan nitrógeno. Por tanto, puede evitarse el problema de los agujeros de alfiler.

15 Asimismo, la presente invención hace posible obtener formas de fundición que poseen propiedades casi tan buenas y en algunos casos mejores que las propiedades de sistemas ligantes separados y preparados a partir de resinas de furano como el único material ligante pero a un costo muy reducido. Por ejemplo, la mezcla del polímero de cetona y aldehído y de alcohol de furfurilo y/o resinas de furano en las cantidades relativas descritas en la presente invención
20 cuesta considerablemente menos que cantidades iguales de la resina de furano por sí. Asimismo, las mezclas de aproximadamente 50% por peso del polímero de cetona y aldehído y aproximadamente 50% del alcohol de furfurilo y/o la resina de furano proporcionan sistemas ligantes bastantes similares
25 a aquellos obtenidos a partir de resinas de furano solas.

30 Además, en los sistemas ligantes de la presente invención proporcionan núcleos que resultan en piezas fundidas de metal que tienen mejorada la suavidad de superficie en comparación con las piezas fundidas, obtenidas de núcleos que emplean únicamente la resina de furano como el ligante.



1770

1

Por tanto, la presente invención proporciona un buen equilibrio entre la economía y la eficiencia.

5

Además, se ha observado que el uso del paraformaldehído como la fuente de formaldehído en la preparación de polímeros de cetona y formaldehído mejora la resistencia a la tensión de las formas de fundición en comparación al uso de soluciones acuosas de formaldehído tales como formalina como la fuente de formaldehído. Los polímeros preparados a partir de paraformaldehído resultan en formas de fundición que tienen resistencias a tensión definitivas desde aproximadamente de 2,10 a 7,03 kilogramos por centímetro cuadrado más altas que aquéllas de los polímeros que emplean formalina como la fuente de formaldehído. Por consiguiente, con el uso de paraformaldehído es posible usar menos ligante que cuando se emplea formalina y sacrificar importantes propiedades físicas de la forma de fundición final. El polímero de cetona y formaldehído por tanto se prepara preferentemente en un medio sustancialmente no acuoso.

10

15

20

La presente invención asimismo proporciona buena relación de liga de banco con respecto al tiempo requerido para que un núcleo alcance un nivel aceptable de resistencia de separación. Por ejemplo, las relaciones inferiores a 1:3 y algunas veces inferiores a 1:2 son capaces de lograrse con la presente invención.

25

Con el fin de entender mejor la presente invención, se proporcionan los siguientes ejemplos que no son limitativos. Todas las partes son por peso a menos de que se diga lo contrario. En todos los ejemplos, las muestras de fundición se curan por el procedimiento de no cocido a temperatura ambiente a menos de que se indique lo contrario.

30

420619

EJEMPLO 1



1

5

10

15

20

25

30

A una vasija de reacción equipada con un agitador, un termómetro y un condensador, se agregan con agitación 116 partes de acetona, 132 partes de paraformaldehído al 91%, 100 partes de alcohol de furfurilo y 105 partes de fenol. A la anterior mezcla se agregan cuatro partes de una solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio. La mezcla de reacción es calentada. La reacción es continuada durante una hora y quince minutos aproximadamente con la temperatura subiendo a un máximo de 84°C aproximadamente. La mezcla de reacción es luego destilada por calentamiento hasta 100°C aproximadamente por una hora aproximadamente, por lo cual se separa un total de 60 partes de material volátil. Luego se agregan 5,4 partes de una solución acuosa de 30% por peso de ácido fosfórico para neutralizar el producto de reacción. El producto es luego destilado al vacío durante diez minutos aproximadamente a 73°C y aproximadamente 35-45mm. de Hg. El vacío es eliminado y el producto se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Se obtienen 340 partes de producto teniendo una tolerancia al agua de 25%.

Mil partes de arena Wedron 5010 y seis partes de una solución acuosa al 65% por peso de ácido paratolueno sulfónico se mezclan aproximadamente durante dos minutos. A esta mezcla se agregan quince partes de producto de acetona y formaldehído preparado antes y una solución de 0,03 partes de gama aminopropiltriétoxissilano, disponible comercialmente bajo el nombre comercial de Silane A-1100 con cinco partes de alcohol de furfurilo. La mezcla se agita luego durante cuatro minutos.

La mezcla de fundición de sulfato se forma en norma-

420619



1 les muestras de resistencia a tensión AFS usando el proce-
dimiento normal. La resistencia a tensión de las barras de
prueba es de 6,32 kilogramos por centímetro cuadrado después
de dos horas 16,52 kilogramos por centímetro cuadrado des-
5 pués de cuatro horas y 30,23 kilogramos por centímetro cua-
drado después de veinticuatro horas a temperatura ambiente.
Además, la composición tiene un tiempo de trabajo de 12 mi-
nutos.

EJEMPLO 3

10 A una vasija de reacción equipada con un agitador,
un termómetro y un condensador se agregan con agitación 145
partes de acetona, 113 partes de paraformaldehído al 91%,
100 partes de alcohol de furfurilo y 72 partes de fenol. A
la anterior mezcla se agregan cuatro partes de una solución
15 acuosa al 50% de hidróxido de sodio. La mezcla de reacción
es calentada. La reacción se continúa una hora y treinta
y cinco minutos aproximadamente, con la temperatura eleván-
dose a un máximo de aproximadamente 82°C. La mezcla de reac-
ción es luego destilada por calentamiento a 98°C. aproxima-
20 damente durante una hora por lo cual es removido un total
de 86 partes de material volátil... 5,4 partes de una solu-
ción acuosa al 30% por peso de ácido fosfórico se agregan
para neutralizar el producto de reacción. El producto de
reacción es luego destilado al vacío por aproximadamente
25 diez minutos a 90°C y 44 mm. de Hg. Se elimina el vacío y
el producto se deja enfriar a temperatura ambiente. Se obtie-
nen 300 partes de producto teniendo una capacidad de dilu-
ción en agua de 50%.

30 1.000 partes de arena Wedron 5010 y seis partes de
una solución acuosa de 65% por peso de ácido paratolueno

420619



1

sulfónico se mezclan durante cerca de dos minutos. A esta mezcla se agregan quince partes del producto de acetona y formaldehído preparado antes y una solución de 0,03 partes de gama amino propiltriétoxisilano con cinco partes de alcohol de furfurilo. La mezcla es luego agitada durante cuatro minutos.

5

La mezcla de fundición resultante formada en normales muestras de resistencia a tensión AFS usando el procedimiento normal. La resistencia a tensión de las barras de prueba es de 4,92 kilogramos por centímetro cuadrado después de dos horas, 10,40 kilogramos por centímetro cuadrado después de cuatro horas y 22,60 kilogramos por centímetro cuadrado después de veinticuatro horas a temperatura ambiente. Además, la composición tiene un tiempo de trabajo de 26 minutos.

10

15

EJEMPLO 5

20

25

30

A una vasija de reacción equipada con un agitador, un termómetro y un condensador, se agregan con agitación 116 partes de acetona, 132 partes de paraformaldehído al 91%, 100 partes de alcohol de furfurilo y 70 partes de fenol. A la anterior mezcla se agregan cuatro partes de una solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio. La mezcla de reacción es calentada. La reacción es continuada cerca de una hora con la temperatura elevándose a un máximo de 84°C. La mezcla de reacción luego se destila por calentamiento a cerca de 102°C. durante aproximadamente una hora y veinte minutos por lo cual es removido un total de 70 partes del material volátil. Se agregan para neutralizar el producto 5,4 partes de una solución acuosa de 30 por ciento por peso de ácido fosfórico. El producto se destila luego al vacío durante

420619



1

cerca de diez minutos a aproximadamente 72°C y aproximadamente 44 mm. de Hg. Se elimina el vacío y el producto permitido enfriar a temperatura ambiente. Se obtienen 310 partes de producto.

5

1.000 partes de arena Wedron 5010 y seis partes de una solución acuosa de 65 por ciento por peso de ácido paratolueno sulfónico se mezclan cerca de dos minutos. A esta mezcla se agregan quince partes del producto de acetona y formaldehído preparado antes y una solución de 0,03 partes de gama aminopropiltriétoxissilano con cinco partes de alcohol furfurilo. La mezcla se agita luego por cuatro minutos.

10

15

20

La mezcla de fundición resultante es formada en normales muestras de resistencia de tensión AFS usando el procedimiento normal. La resistencia a tensión de las barras de prueba es de 7,73 kilogramos por centímetro cuadrado después de dos horas, 15,32 kilogramos por centímetro cuadrado después de cuatro horas y 23,76 kilogramos por centímetro cuadrado después de 24 horas a temperatura ambiente. Además, la composición tiene un tiempo de trabajo de 14 minutos.

EJEMPLO 10

25

30

A una vasija de reacción equipada con un agitador, un termómetro y un condensador se agregan con agitación 348 partes de acetona, 396 partes de paraformaldehído al 91 por ciento y 315 partes de fenol. A la anterior mezcla se agregan doce partes de una solución acuosa al 50 por ciento de hidróxido de sodio y diez partes de agua. La mezcla de reacción es calentada. La reacción es continuada cerca de dos horas y diez minutos elevándose la temperatura un máxi-

420-6719



1 mo de 79°C. La mezcla de reacción es luego destilada por
calentamiento a aproximadamente 100°C. cerca de 35 minutos
por lo cual se separa un total de 205 partes del material
volátil. Se agregan 16,2 partes de una solución acuosa a
5 30% por peso de ácido fosfórico para neutralizar el produc-
to. El producto es luego destilado a vacío cerca de diez
minutos en aproximadamente 100°C. y aproximadamente 44 mm.
de Hg. El vacío eliminado es y el producto es enfriado a
temperatura ambiente. Se obtienen 855 partes de produc-
to.

10 1.000 partes de arena Wedron 5010 y seis partes de
una solución acuosa de 65% por peso de ácido paratolueno
sulfónico se mezcla cerca de dos minutos. A esta mezcla se
agregan diez partes del producto de acetona y formaldehido
15 preparado antes y una solución de 0,03 partes de gama ami-
nopropiltietoxisilano con diez partes de alcohol de furfu-
rilo. La mezcla es luego agitada durante cuatro minutos.

20 La mezcla de fundición resultante es formada en nor-
males muestras de resistencia a tensión AFS usando el proce-
dimiento normal. La resistencia a tensión en las barras de
prueba es de 7,38 kilogramos por centímetro cuadrado después
de dos horas y 26,01 kilogramos por centímetro cuadrado
después de 24 horas. Además, la composición tiene un tiem-
po de trabajo de 25 minutos.

25 EJEMPLO 10-A

30 Cien partes de arena de sílice Wedron 5010 y 0,4 par-
tes de una solución acuosa de 65% por peso de la sal de
anilina de ácido paratoluenosulfónico se mezclan por dos
minutos. A esta mezcla se agrega una parte del producto de
acetona y formaldehido preparado en el Ejemplo 10 y una so-

420619



ENC 1955

1

lución de 0.003 partes de gama aminopropiltriétoxissilano con una parte de alcohol de furfurilo. La mezcla es luego agitada durante cuatro minutos.

5

La mezcla de fundición resultante es luego formada en normales muestras de resistencia a tensión AFS usando el procedimiento normal para aplicación de caja caliente a una temperatura de cura de aproximadamente 219° C. La resistencia a tensión caliente de treinta segundos (medida inmediatamente fuera de la caja) de las barras de prueba es de 3,79 kilogramos por centímetro cuadrado y la resistencia a tensión caliente de sesenta segundos es de 6,60 kilogramos por centímetro cuadrado. La resistencia a tensión fría de treinta segundos es 29,87 kilogramos por centímetro cuadrado (medido después de que las muestras de prueba se enfrían a temperatura ambiente) y la resistencia a tensión fría de quince segundos es de 27,42 kilogramos por centímetro cuadrado.

10

15

EJEMPLO 10-B

20

El Ejemplo 10-A es repetido con excepción de que una parte de una mezcla de alcohol de furfurilo al 50 por ciento y 50 por ciento de una resina de furano con una viscosidad de 0,75 stokes, un pH de 8,10 y un líquido claro marrón-rojo disponible comercialmente bajo la designación de marca Chem Rez 280 de Ashland Oil, Inc, es empleada en lugar de una parte del alcohol de furfurilo.

25

30

La mezcla de fundición es formada en normales muestras de resistencia a tensión AFS por el procedimiento normal para aplicación de caja caliente a una temperatura de cura de 219°C. La resistencia a tensión caliente de treinta segundos (medido inmediatamente fuera de la caja) de las ba-

420619



1

rras de prueba es de 4,92 kilogramos por centímetro cuadrado y la resistencia a tensión caliente de sesente segundos es de 6,32 kilogramos por centímetro cuadrado. La resistencia a tensión fría de sesenta segundos es de 36,69 kilogramos por centímetro cuadrado. La resistencia a tensión fría de treinta segundos (medida después de enfriarse las muestras de prueba a temperatura ambiente) es de 31,84 kilogramos por centímetro cuadrado y la resistencia a tensión fría de quince segundos es de 26,71 kilogramos por centímetro cuadrado.

5

10

EJEMPLO 16

15

20

25

30

A una vasija de reacción equipada con un agitador, un termómetro y un condensador de reflujo se agregan con agitación 45,52 partes de acetona y 2,94 partes de fenol. Las 25,3 partes de paraformaldehído al 91 por ciento en hojuelas se agregan lentamente a la vasija de reacción. La vasija de reacción es calentada a cerca de 52°C. y luego 0,35 partes del hidróxido de sodio se agregan mientras se mantiene la temperatura por debajo de la temperatura de reflujo de la acetona de 55,6°C. Después de cerca de cuarenta y cinco minutos para cuando la exotérmica de la reacción queda sustancialmente completa, el medio de reacción es enfriado a cerca de 52°C. Para entonces, se agregan lentamente 25,30 partes de paraformaldehído a la masa de reacción mientras se mantiene la temperatura inferior a 54°C. Se deja la temperatura elevarse a cerca de sesenta grados C. Otros 0,35 partes de hidróxido de sodio se agregan gradualmente a la masa de reacción, con la temperatura de reflujo elevándose gradualmente a cerca de 37°C. Después de cerca de una hora, otros 0,24 partes de hidróxido de sodio se agre-

420619



1 gan a la reacción. La reacción prosigue durante cerca de
dos horas y media por lo cual se obtiene un producto tenien
do una viscosidad Gardner H₀ldt de H y una capacidad de di-
lución en agua de aproximadamente 150 por ciento. Se agre-
5 gan a la masa de reacción cerca de 0,47 partes de ácido fór-
mico y 25 por ciento para neutralizar el catalizador alcali-
no. La temperatura de la masa de reacción es enfriada a
cerca de 66°C por lo cual se aplica gradualmente un vacío
de cerca de 35 milímetros de Hg. para destilar fuera el ma-
10 terial volátil hasta que la viscosidad aumenta a V (Gardner
OH₀ldt). El producto es luego enfriado. Se obtienen 87 par-
tes de producto.

15 Cien partes de arena Wedron 5010 y 0,4 partes de una
solución acuosa de 65% por peso de ácido fenol sulfónico
se mezclan cerca de dos minutos. A esta mezcla se agregan
una parte del producto de acetona y formaldehído preparado
antes y una solución de 0.003 partes de trimetoxisilipropiti-
lenodiamina con una parte de alcohol de furfurilo. La mez-
cla es luego agitada durante 4 minutos.

20 La mezcla de fundición resultante se forma en norma-
les muestras de resistencia a tensión AFS usando el procedi-
miento normal. La resistencia a tensión de las barras de prue-
ba es de 10,54 kilogramos por centímetro cuadrado después
de dos horas, 23,90 kilogramos por centímetro cuadrado des-
25 pués de cuatro horas, y 23,55 kilogramos por centímetro
cuadrado después de 24 horas a temperatura ambiente. Además,
la composición tiene un tiempo de trabajo de dieciocho minu-
tos y un tiempo de separación de treinta minutos.

EJEMPLO 19

30 A una vasija de reacción equipada con un agitador,



420619

1
5
10
15
20
25
30

un termómetro y un condensador se agregan con agitación cuarenta cero seis 406 partes de acetona, 1250 partes de formalina a 3 por ciento y 26,4 partes de fenol. A la anterior mezcla se agregan 6,7 partes de una solución acuosa al 50 por ciento de hidróxido de sodio. La mezcla de reacción es calentada a cerca de 50°C. para cuando el calentamiento exterior es eliminado. La reacción es continuada cerca de una hora a la temperatura elevándose a un máximo de 665°C. aproximadamente. A continuación ocho partes de una solución acuosa al 50 por ciento de hidróxido de sodio se agregan a la masa de reacción y la reacción es continuada cerca de otros quince minutos con la temperatura elevándose a un máximo de 66°C. aproximadamente. Luego se agregan 8,5 partes de una solución acuosa al 50 por ciento de hidróxido de sodio.

La reacción es continuada cerca de diez minutos con la temperatura elevándose a un máximo de aproximadamente 67°C. Entonces se agregan otras 7,7 partes de una solución acuosa al 50 por ciento de hidróxido de sodio y la reacción es continuada cerca de cuarenta y cinco minutos con la temperatura elevándose a un máximo de 77,5°C. aproximadamente.

Se agregan 21,4 partes de una solución acuosa al 30 por ciento de ácido fórmico para neutralizar la masa de reacción. El producto es luego destilado al vacío cerca de dos horas y media a 45°C. y 105 milímetros de Hg aproximadamente, luego destilado además a 45°C y 25 milímetros de Hg. Se obtienen 970 partes de producto claro amarillo teniendo una viscosidad de noventa segundos (Sebalt).

Cien partes de arena Wedron 6010 y 0,4 partes de una solución acuosa al 65 por ciento por peso de ácido fenol

42061



1 sulfónico se mezclan cerca de dos minutos. A esta mezcla
se agrega una parte del polímero de acetona y formaldehído
preparado antes y una solución de 0,003 partes de trimeto-
5 xisililpropietilenodiamina comercialmente disponible bajo
la marca Sialne Z 6020 con una parte de alcohol de furfu-
rilo. La mezcla es luego agitada durante cuatro minutos.

La mezcla de fundición resultante es formada en nor-
males muestras de resistencia a tensión AFS usando el pro-
cedimiento normal. La resistencia a tensión de las barras
de prueba es de 11,24 kilogramos por centímetro cuadrado
10 después de dos horas, 13,49 kilogramos por centímetro cua-
drado después de cuatro horas y 17,43 kilogramos por centí-
metro cuadrado después de 24 horas a temperatura ambiente.
Además, la composición tiene un tiempo de trabajo de 18
15 minutos y tiempo de separación de 30 minutos.

EJEMPLO 20

Se preparan polímeros de acetona y formaldehído y
muestras normales de resistencia a tensión AFS de manera
similar a aquellos del ejemplo 19. Los resultados se indi-
can en la siguiente tabla.

20	Relación molar de formaldehído con respecto a cetona del polímero	2:1	2:1	2,5:1	3.0:1
25	Viscosidad en segun- dos del polímero fi- nal	17	86	250	140
	Funcionamiento de arena Tiempo de trabajo (minutos)	19	17	18	24

30

420619



Tiempo de separación

1

(minutos)	36	30	29	46
-----------	----	----	----	----

Resistencia a tensión

kilogramos por cm²

5

dos horas	11,24	9,84	13,28	13,28
cuatro horas	13,35	11,24	14,55	15,74
24 horas	15,81	14,20	17,92	17,57

EJEMPLO 21

10

A una vasija de reacción equipada con un agitador, un termómetro y un condensador se agregan con agitación 1100 partes de una solución acuosa a 37% de formalina y 39,6 partes de carbonato de potasio. A la anterior mezcla se agregan 15,84 partes de acetona. La temperatura se eleva a un máximo de 63°C. aproximadamente durante cerca de 18 minutos debido a la exotérmica de la reacción. La reacción es continuada durante 18 minutos para cuando 600 partes de formalina a 37% se agregan a la masa de reacción. La reacción es continuada cerca de otros treinta minutos con la temperatura elevándose a un máximo de 31°C. aproximadamente. Luego se agregan 592 partes de formalina al 37%, a la masa de reacción. La mezcla de reacción es calentada. La reacción es continuada durante cerca de seis horas con la temperatura elevándose a un máximo de 72°C. aproximadamente.

15

20

Se agregan treinta y dos partes de una solución acuosa al 85 por ciento por peso de ácido fosfórico para neutralizar el producto de reacción. El producto es luego destilado al vacío cerca de cinco horas y media a una temperatura hasta de 60°C. y a cerca de 508 a 716,3 milímetros de Hg. El vacío es eliminado y el producto se deja enfriar. a temperatura ambiente. Se obtienen 1478 partes de producto teniendo una

25

30

420619



viscosidad de U (Gardner-Holdt).

1 Cien partes de arena Wedron 5010 y 0,4 partes de una
solución acuosa al 65 por ciento por peso de ácido fenol
sulfónico se mezclan cerca de dos minutos. A esta mezcla
5 se agregan una parte del polímero de acetona y formaldehído
preparado antes y una solución de 0,003 partes de gama ami-
noproiltriétoxissilano con una parte de alcohol de furfuri-
lo. La mezcla es luego agitada durante cuatro minutos. La
mezcla de fundición resultante se forma en normales muestras
10 de resistencia a tensión AFS usando el procedimiento normal.
La resistencia a tensión de las barras de prueba es de 4,78
kilogramos por centímetro cuadrado después de dos horas y
16,38 kilogramos por centímetro cuadrado después de 24
horas a temperatura ambiente. Además, la composición tiene
15 un tiempo de trabajo de cincuenta minutos y un tiempo de
separación de cien minutos.

EJEMPLO 23

20 A una vasija de reacción equipada con un agitador,
un termómetro y un condensador se agregan con agitación 920
partes de acetona, 830 partes de paraformaldehído al 91
por ciento y una solución de 76,9 partes de fosfato trisódico y 196 partes de agua. La temperatura se eleva a un
máximo de 67°C. aproximadamente, cerca de diez minutos de-
bido al calor de la reacción. La reacción es luego manteni-
25 da entre aproximadamente 62 y 73°C. por calentamiento ex-
terior sobre un período de aproximadamente tres horas y
veinte minutos. Durante este tiempo, se agregan cincuenta
partes adicionales de una solución acuosa de treinta por
ciento de fosfato trisódico, a la masa de reacción. Luego
30 se agregan 31 partes de una solución acuosa al 85% por peso

420619



1

de ácido fosfórico, para neutralizar el producto de reacción. El producto es luego destilado a vacío por cerca de una hora a aproximadamente 70°C. y a un vacío de cerca de 20,32 centímetros de Hg. El vacío es eliminado, se deja enfriar el producto a temperatura ambiente. Se obtienen 1850 partes de polímero teniendo una viscosidad de P-Q (Gardner-Holdt).

5

10

Se mezclan 700 partes de polímero preparado antes y 700 partes de alcohol de furfurilo, la mezcla es luego calentada. La reacción continua cerca de treinta minutos con la temperatura elevándose a un máximo de 90°C. aproximadamente. Se deja luego enfriar el producto a temperatura ambiente, para cuando se agreguen cerca de doce partes de fosfato trisódico. El producto es luego mezclado con 2,1 partes de gama aminopropiltriethoxisilano aproximadamente.

15

20

Cien partes de arena Wedron 5010 y 0,5 partes de una porción acuosa al 65 por ciento por peso de ácido paratolueno sulfónico se mezclan cerca de dos minutos. A esta mezcla se agregan dos partes del polímero de alcohol de furfurilo-acetona-formaldehído preparado antes. La mezcla es luego agitada cerca de cuatro minutos.

25

La mezcla de fundición resultante se forma en normales muestras de resistencia a tensión ASF usando el procedimiento normal. La resistencia a tensión de las barras de prueba es de 7,73 kilogramos por centímetro cuadrado después de dos horas y 22,84 kilogramos por centímetro cuadrado después de 24 horas a temperatura ambiente. Además, la composición tiene un tiempo de trabajo de 26 o más minutos y un tiempo de separación de cincuenta y dos minutos.

30

En resumen la Patente de Invención que se solicita,

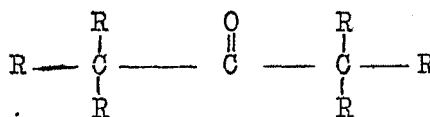
420619



REIVINDICACIONES

1. - Procedimiento para preparar una composición para la fabricación de formas de fundición que comprende:

- (a) hacer reaccionar un aldehído a un pH de entre 8 y 11.5, una cetona en una relación molar de un aldehído con respecto a la cetona de 7:1 hasta 1:1, seleccionandose la cetona a partir de ciclohexanona, ciclopentanona y cetonas de la siguiente fórmula:



en donde cada R individualmente es seleccionada del grupo de hidrógeno alquilo de uno hasta ocho átomos de carbono, arilo de seis a catorce átomos de carbono y cicloalquilo de tres a ocho átomos de carbono, con la condición de que por lo menos dos R sean hidrógeno, y sus mezclas, y aproximadamente 10 hasta 80% por peso de alcohol de furfurilo y/o resina de furano:

- (b) neutralizar la mezcla de reacción a un pH de 6,5 a 7,5
- (c) eliminar el agua y otros constituyentes volátiles; y
- (d) mezclar el producto ligador obtenido con un agregado de fundición en una escala de entre 0,25 y 10 partes por peso de ligador por 100 partes de agregado y ligador.

2. - Un procedimiento según la reivindicación 1

Handwritten signature or initials.

420619



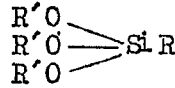
1 en el cual dicho aldehido es formaldehido.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual dicho aldehido es para-formaldehido.

5 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la cetona es acetona.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se agrega fenato de sodio para mantener el pH de 8 a 11,5.

10 6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se añade un silano de fórmula general



al mencionado producto ligador en una cantidad de 0,1 a 2 por ciento por peso de dicho ligador.

15 7.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION PARA LA FABRICACION DE FORMAS DE FUNDICION.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y siete páginas mecanografiadas.

Madrid, 16 noviembre 1.973
BERNARDO UNGRIA

D. P.

25

30