

441968

O.G. 30.432/mo.

441968

PATENTE DE INTRODUCCION

Int. Cl.: B 2 2 C

CONCEDIDA
=7 MAR. 1977

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PRODUCTOS DE FUNDICION
MODELADOS".

Solicitante: D. SATURNINO MARCOS SANTAMARIA, de nacionali-
dad española, domiciliado en: c/Carmen, 25-3ºE.
AMOREBIETA (Vizcaya).

**POOR
QUALITY**

- La presente invención se refiere a las composiciones aglomerantes y a los métodos para curar tales composiciones aglomerantes. En otro aspecto, la presente invención se refiere a las composiciones aglomerantes útiles en la --
5. técnica de fundición para fabricar machos que se endurecen a temperatura ambiente. Según otro aspecto, la presente invención se refiere a la combinación de un agregado de fundición tal como arena y un aglomerante a base de resinas fenólicas y polisocianatos que, después de su transformación en
10. una masa coherente con el agregado, es capaz de ser curado a temperatura ambiente, preferentemente haciendo uso de un agente de curado gaseoso. Esta solicitud es una continuación de la solicitud de patente estadounidense nº 569.106 presentada el 1 de Agosto de 1.966.
15. En el arte de la fundición, los machos para usar en la fabricación de piezas metálicas fundidas son preparados normalmente a partir de la mezcla de un material agregado, -- tal como arena, que ha sido combinado con una cantidad apropiada de un aglomerante polimerizable o curable. Frecuentemente,
20. se incluye también pequeñas cantidades de otros materiales en estas mezclas, por ejemplo óxido de hierro, fibras de lino -- molidas, y similares. El aglomerante permite que dicha mezcla de fundición sea moldeada o modelada bajo la forma deseada y posteriormente curada para formar una estructura autoso-
25. portante.
- Típicamente se emplea la arena como material de --
30. agregado. Después de mezclar la arena y el aglomerante, la mezcla de arena de fundición resultante es apisonada, soplada, o introducida de otro modo dentro de un modelo, adoptando de este modo la forma definida por las superficies adya--

- centes del modelo. Luego, mediante el uso de catalizadores, por ejemplo cloro y dióxido de carbono, y/o mediante el empleo de calor, se produce la polimerización del aglomerante polimerizable, transformando así la mezcla de arena de fundición formada, sin curar, en un estado curado, sólido y duro.
5. Este endurecimiento puede ser llevado a cabo en el modelo -- original, en una cámara de gasear, o en el modelo que la con-- tiene. Ver las patentes estadounidenses núm. 3.145.438 y -- 3.121.368, las cuales son ilustrativas de las técnicas ante-- riores.
- 10.

- Las resinas fenólicas constituyen una de las cla-- ses bien conocidas de composiciones de resina curables em-- pleadas como aglomerantes en el arte de la fundición. En es-- te tipo de aplicación se ha usado tanto el tipo novolaca --
15. de la resina de fenol-aldehído como las resinas "resol" o de "fase A". Las resinas de novolaca son resinas fusibles y so-- lubles en las que las cadenas polímeras tienen grupos termi-- nales fenólicos. Las mismas son preparadas tradicionalmente por condensación de fenoles con aldehídos usando catalizado--
20. res ácidos y empleando un exceso molar de fenol sobre el al-- dehído. Las resinas de novolaca pueden ser curadas para ob-- tener productos infusibles e insolubles mediante la adición de una fuente de formaldehído, tal como hexametiléntetramina o paraformaldehído. Se prepara generalmente las resinas de -
25. resol y resitol, siendo la última la forma más polimerizada de una resina de resol, usando un catalizador alcalino con exceso de aldehído y dando como resultado polímeros que -- tienen una estructura muy ramificada y por lo tanto una ele-- vada concentración de grupos terminales de alquilo. Como -
30. cada grupo alquilo constituye un punto de reticulación --

- potencial, las resinas de resol y resitol se convierten fácilmente en el polímero infusible, degradado mediante calentamiento. Los monómeros usados más comúnmente con el fenol, es decir hidroxibenceno, y formaldehído para ambos tipos de resinas de resol y novolaca. Aunque ambas resinas de novolaca y de resol tienen ventajas y desventajas características de sus diferentes estructuras polímeras en su aplicación como aglomerantes de fundición, ambas están sujetas a la deficiencia de necesitar calor con el fin de conseguir la forma curada de fundición. Frecuentemente, es necesario mantener los machos crudos en los moldes o modelos originales durante este período de calentamiento puesto que muchos aglomerantes termocurables no dan suficiente resistencia en crudo para hacer que los machos crudos conserven sus formas deseadas sin soporte externo hasta el momento en que se pueda efectuar el curado final.

- En un esfuerzo para preparar machos sin necesidad de usar calor, se ha realizado varios intentos para preparar -- aglomerantes que fueran capaces de ser curados a temperatura ambiente, es decir, a temperaturas de 7,2-38,8°C, más usualmente de 15,5-32,2°C aproximadamente. Se ha desarrollado o sugerido una extensa variedad de materiales para ser usados como aglomerantes, pero estas composiciones de la técnica anterior han presentado una o más deficiencias. Entre las deficiencias típicas mostradas por los aglomerantes de la técnica anterior citados para curar a temperatura ambiente se puede indicar -- una falta de poder para impartir rápidamente resistencia en crudo o resistencia de desmoldeo a los machos, una falta de resistencia a la tracción, una duración de utilización en el banco de trabajo intolerablemente corta de las mezclas de fun

- dición, alta toxicidad, incapacidad para combinarse bien con todos los agregados de fundición, alta sensibilidad a la humedad, contaminación de la superficie de las piezas fundidas, y la creación de picaduras en las mismas. Aunque
5. algunos de los aglomerantes desarrollados hasta ahora, capaces de curar los machos a temperatura ambiente, desarrollan rápidamente una resistencia en crudo suficiente para permitir retirar el macho del modelo, frecuentemente se precisa un período adicional de hasta 24 horas con el fin
10. de hacer que los machos sean curados y tengan una resistencia suficiente para ser usados en el proceso de fundición de los metales.

- Es por consiguiente un objeto de la presente invención proporcionar nuevas composiciones y métodos para curar tales composiciones aglomerantes.
- 15.

- Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar composiciones aglomerantes que se caracterizan por su facultad de curar rápidamente a temperatura ambiente cuando son usadas en mezclas de fundición y que, adicionalmente, presenten una o más de las siguientes propiedades:
- 20.

- (a) resistencia a la humedad
- (b) alta resistencia a la tracción,
- (c) adhesión con cualquier agregado usado comúnmente en el arte de la fundición
- 25. (d) la facultad de imprimir un nivel excelente de moldeabilidad o plasticidad a las mezclas de arena de fundición que contienen la nueva composición aglomerante,
- 30. (e) una duración realista en el banco de trabajo

que es generalmente independiente de la cadena
de curado, y

5. (f) la facultad para formar machos que den como resultado excelentes piezas fundidas reduciendo o eliminando los problemas generales de los aglomerantes convencionales de secado por aire, las grietas superficiales, y la contaminación superficial.

10. Es otro objeto de esta invención proporcionar mezclas de fundición basadas en las nuevas composiciones aglomerantes de la presente invención.

15. Es otro objeto más de la presente invención proporcionar un proceso para producir machos y otros cuerpo de fundición a partir de mezclas de fundición que incorporen las nuevas composiciones aglomerantes de la presente invención.

20. También otro objeto de la presente invención es proporcionar productos de fundición que contengan las composiciones aglomerantes de la presente invención en forma curada.

Otros objetos resultarán evidentes mediante la siguiente descripción y las reivindicaciones.

25. Describas en términos amplios, las composiciones aglomerantes de la presente invención consisten en resinas fenólicas disueltas en sistemas no acuosos que se han combinado con suficiente poliisocianato para degradar las resinas fenólicas y son curadas con amina terciaria.

30. Aunque se ha sabido hasta ahora que los isocianatos reaccionan con las resinas fenólicas para dar como resultado materiales degradados, se ha empleado generalmente

- calor para hacer que reaccione el isocianato con la resina fenólica bien sea a través del grupo hidroxilo fenólico o bien a través del grupo metilol con el fin de lograr la --
formación de enlaces uretano degradantes. De acuerdo con --
5. la presente invención, se proporciona unas composiciones aglomerantes de curado a temperatura ambiente.
- Las resinas fenólicas, según se ha indicado más --
arriba, han sido muy utilizadas como aglomerantes de fundi-
ción. Independientemente de si se utiliza una resina del --
10. tipo resol o una resina del tipo novolaca, el curado de ta-
les resinas exige calentamiento. Las resinas de novolaca --
precisan, adicionalmente, un agente de curado, preferente-
mente bajo la forma de una fuente de formaldehído tal como
hexametiléntetramina. Se precisa un calentamiento conside-
rable para provocar la degradación de las resinas de novo-
laca. Las resinas de resol, por otra parte, si bien son ca-
paces de sufrir un curado rápido a temperatura elevada, son
menos apropiadas como composiciones aglomerantes ya que con-
tienen normalmente grandes cantidades de agua lo que provo-
ca la formación de ampollas de vapor, son térmicamente ines-
tables y tiene una estructura ramificada lo que las hace --
15. relativamente insolubles y difíciles de aplicar como un re-
vestimiento uniforme sobre una partícula de arena. Tal re-
vestimiento uniforme es necesario con el fin de obtener un
ligado regular del agregado y la formación de machos de re-
sistencia a la tracción aceptable.
20. El uso de poliisocianatos solos como aglomerante --
para machos no da como resultado machos que tengan una re-
sistencia a la tracción suficiente para que tales machos --
25. sean útiles en la mayor parte de las aplicaciones industria-
30. ligadas

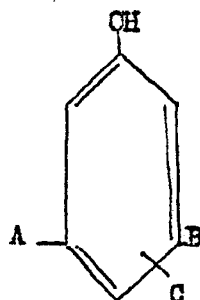
- les. Adicionalmente, dado que se aumenta la cantidad de poliisocianato presente en la mezcla de fundición, se cree generalmente que aumenta la toxicidad. Por otra parte, al aumentar la cantidad de poliisocianato en una mezcla de fundición, existe una tendencia creciente a que las piezas fundidas presenten picaduras. Se cree generalmente que la formación de picaduras va asociada con la cantidad de nitrógeno presente en el aglomerante. No obstante, en las composiciones de la presente invención, la cantidad de poliisocianato es tal que se evite los problemas de toxicidad así como los problemas de la formación de picaduras.

- Las composiciones aglomerantes de la presente invención se presentan generalmente bajo la forma de un sistema de dos paquetes que comprende el componente de resina en un paquete y el componente endurecedor en el otro paquete, comprendiendo dicho componente de resina una solución de disolvente orgánico de una resina fenólica no acuosa, mientras que el componente endurecedor comprende un poliisocianato líquido que tiene al menos dos grupos isocianato por molécula. En el momento de su utilización, se puede combinar el contenido de los dos paquetes y mezclarlos después con el agregado de arena o bien mezclarse secuencialmente los paquetes con el agregado de arena. Después de obtener una distribución uniforme del aglomerante sobre las partículas de arena, se moldea la mezcla de fundición resultante bajo la forma deseada. Se efectúa el curado de la pieza moldeada haciendo pasar una amina terciaria a través de la pieza moldeada. Empleando las composiciones aglomerantes de -

- la presente invención, se puede realizar el curado en menos de 1 minuto. Dado que sólo se necesita cantidades muy pequeñas, es decir, concentraciones catalíticas, de la amina para lograr un curado rápido, se puede volatilizar, por ejemplo, pequeñas cantidades de la amina terciaria en una corriente de gas inerte tal como nitrógeno o aire y hacer pasar a tal corriente a través de la pieza moldeada. Es considerado como "gas inerte" cualquier gas que no entre en reacción por sí mismo para los fines de la presente invención. En vista de la naturaleza porosa de la mezcla de fundición modelada, se necesita presiones de gas relativamente bajas para lograr la penetración del gas en la pieza moldeada.

- Se puede emplear cualquier resina fenólica que esté sustancialmente desprovista de agua y sea soluble en un disolvente orgánico. El término "resina fenólica" tal como es empleado aquí significa cualquier producto de condensación polímero conseguido por la reacción de un fenol con un aldehído. Los fenoles empleados en la formación de la resina fenólica son generalmente todos los fenoles que han sido empleados hasta ahora en la formación de las resinas fenólicas y que no están sustituidos en ninguna de las dos posiciones orto o en una posición orto y la posición para, siendo necesarias tales posiciones no sustituidas para la reacción de polimerización. Puede sustituirse uno cualquiera, todos, o ninguno de los átomos de carbono restantes del anillo de fenol. La naturaleza del sustituyente puede variar ampliamente y sólo es necesario que el sustituyente no interfiera la polimerización del aldehído con el fenol en la posición orto. Los fenoles sustituidos empleados en

- la formación de las resinas fenólicas incluyen: fenoles - sustituidos con alquilo, fenoles sustituidos con arilo, - fenoles sustituidos con cicloalquilo, fenoles sustituidos con alqueno, fenoles sustituidos con alcoxi, fenoles -- sustituidos con ariloxi, y fenoles sustituidos con halógeno, conteniendo los mencionados sustituyentes entre 1 y 26 y preferentemente entre 1 y 6 átomos de carbono. Son ejemplos específicos de fenoles apropiados, aparte del fenol sin -- sustituir preferido: m-cresol, p-cresol, 3,5-xilenol, 3,4-xilenol, 2,3,4-trimetilfenol, 3-etilfenol, 3,5-dietilfenol, 10. p-butilfenol, 3,5-dibutilfenol, p-amilfenol, p-ciclohexilfenol, p-oetilfenol, 3,5-diciclohexilfenol, p-fenol-fenol, -- p-crotilfenol, 3,5-dimetoxifenol, 3,4,5-trimetoxifenol, -- p-etoxifenol, p-butoxifenol, 3-metil-4-metoxifenol y p-feno 15. xifenol. Tales fenoles pueden ser descritos por la fórmula general:



20. en la que A. B y C son hidrógeno, radicales hidrocarbonados, radicales oxihidrocarbonados, o halógeno. Son fenoles prefe 25. ridos los que no están sustituidos en la posición para así como en las posiciones orto. El fenol más preferido es el - fenol sin sustituir, es decir el hidroxibenceno.

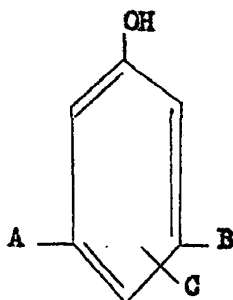
- Los aldehidos que reaccionan con el fenol pueden - ser cualquiera de los aldehidos empleados hasta la fecha en la formación de resinas fenólicas tales como formaldehido, - 30. acetaldehido, propionaldehido, furfuraldehido y benzaldehido.

En general los aldehidos empleados tiene la fórmula $R'CHO$ en la que R' es hidrógeno o un radical hidrocarbonado de 1 a 8 átomos de carbono. El aldehido más preferido es el formaldehido.

5. Las resinas fenólicas empleadas en las composiciones aglomerantes pueden ser resinas de resol, de fase A o resinas de novolaca. Las resinas de resitol o de fase B, - que son una forma más polimerizada de las resinas de resol, son generalmente inadecuadas. La resina fenólica empleada
10. debe ser líquida o soluble en un disolvente orgánico. Es - deseable la solubilidad en disolvente orgánico para lograr la distribución uniforme del aglomerante sobre el agregado. Resulta deseable la ausencia sustancial de agua en la resina fenólica a causa de la reactividad de la composición --
15. aglomerante de la presente invención con el agua. El término "no acuoso" o sustancialmente desprovisto de agua tal como se utiliza aquí es usado para definir una resina fenólica - que contiene menos del 5% de agua y preferentemente menos - del 1% de agua basado en el peso de la resina.
20. Aunque pueda emplearse tanto las resinas de resol como las resinas de novolaca en las composiciones aglomerantes de la presente invención, y, una vez mezcladas con poliisocianatos y un agregado de fundición y curadas mediante el uso de aminas terciarias formen machos de resistencia sufi-
25. ciente y otras propiedades para ser apropiados en aplicaciones industriales, se prefiere las resinas de novolaca antes que las resinas de resol. Muchas resinas de resol son difícilmente solubles en los disolventes orgánicos y de este modo - no permiten un revestimiento uniforme de las partículas de -
30. agregado. Igualmente, las resinas de resol son preparadas --

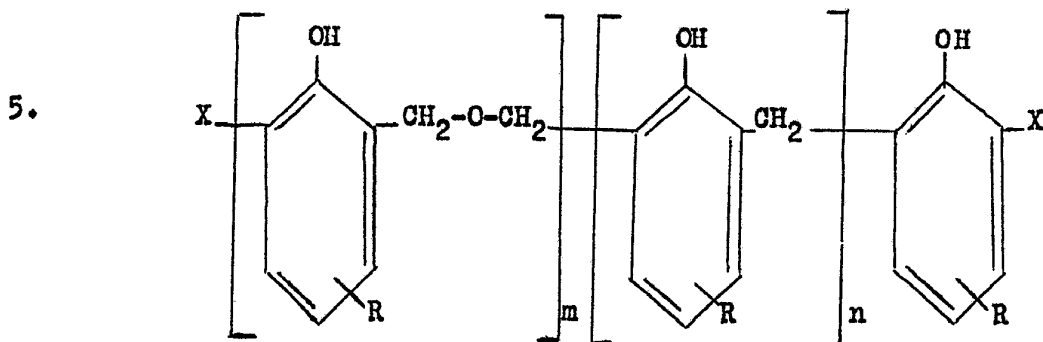
- generalmente en medios acuosos e incluso después de su --
deshidratación contienen 10% o más de agua. Las resinas --
de novolaca tienen generalmente una estructura más lineal
y son de este modo más fácilmente solubles en los disol--
5. ventos orgánicos. A causa de su peso molecular más alto y
a la ausencia de grupos metilol, las resinas de novolaca
pueden ser deshidratadas, además, de forma más completa. Las
resinas de novolaca preferidas son aquéllas en las que el --
fenol está polimerizado de forma predominante en las dos po--
10. siciones orto. La preparación de las resinas de novolaca es
ya conocida en la especialidad y por tal razón no se hará --
referencia específica aquí a la misma.

- Las resinas fenólicas preferidas particularmente --
son los productos de condensación de un fenol que tiene la
15. fórmula general



20. en la que A, B y C son hidrógeno, radicales hidrocarbonados,
radicales oxihidrocarbonados, o halógeno, con un aldehído --
que tiene la fórmula general $R'CHO$ en la que R' es un hidró--
geno o un radical hidrocarbonado de 1 a 8 átomos de carbono,
25. preparados en la fase líquida bajo condiciones sustancialmen--
te anhidras a temperaturas inferiores a 130°C aproximadamen--
te en presencia de concentraciones catalíticas de un ion me--
tálico disuelto en el medio de reacción. La preparación y --
caracterización de estas resinas es descrita con más detalle
30. en la solicitud estadounidense copendiente nº 536.180 presen--

tada el 14 de Marzo de 1.966. En la forma preferida, estas resinas tienen la fórmula general:



10. en la que R es un hidrógeno o un sustituyente fenólico en posición meta con respecto al grupo hidroxilo fenólico, siendo la suma de m y n por lo menos 2 y siendo la relación de m a n por lo menos 1, y X es un grupo terminal seleccionado del grupo consistente en hidrógeno y metilol, siendo la relación molar de dichos grupos terminales metilol a hidrógeno por lo menos 1.
- 15.

- El componente de resina fenólica de la composición aglomerante es empleado generalmente, según se ha indicado anteriormente, bajo la forma de una solución en un disolvente orgánico. La naturaleza y el efecto del disolvente serán descritos más específicamente en lo que sigue. La cantidad de disolvente utilizada debería ser suficiente para dar una composición aglomerante que permita su revestimiento uniforme sobre el agregado y la reacción uniforme de la mezcla. Las concentraciones de disolvente específico para las resinas fenólicas variarán dependiendo del tipo de resinas fenólicas empleadas así como de su peso molecular. En general, la concentración de disolvente será del orden de hasta un 80% en peso de la solución de resina y preferentemente del orden del 20 al 80%. Se prefiere mantener la viscosidad del primer
- 20.
- 25.
- 30.

componente a menos de X-1 según la Escala de Gardner-Wolt.

- El segundo componente o paquete de la nueva composición aglomerante comprende un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático, que tenga preferiblemente de -
5. 2 a 5 grupos isocianato. Si se desea, pueden emplearse mezclas de polisocianatos. Menos preferentemente, pueden ser empleados prepolímeros de isocianato formados por reacción de un exceso de poliisocianato con un alcohol polivalente, es decir un prepolímero de diisocianato de tolueno y etilén-
10. glicol. Son poliisocianatos apropiados los poliisocianatos alifáticos tal como el diisocianato de hexametileno, poliisocianatos alicíclicos tal como el diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano, y poliisocianatos aromáticos tal como el diisocianato de 2,4'- y 2,6-tolueno, diisocianato de difenilmetilo y los derivados de dimetilo de los mismos. Otros
15. ejemplos de poliisocianatos adecuados son el diisocianato de 1,5-naftaleno, triisocianato de difenilmetano, diisocianato de xilileno y los derivados metílicos de los mismos, - los isocianatos de polimetilénpolifenol, el 2,4-diisocianato
20. de clorofenileno y similares. Aunque todos los poliisocianatos reaccionan con la resina fenólica para formar una estructura polímera degradada, se prefiere los poliisocianatos aromáticos y particularmente el diisocianato de difenilmetano, triisocianato de trifenilmetano y sus mezclas.
25. Se emplea el poliisocianato en concentraciones suficientes para provocar el curado de la resina fenólica. En general, se empleará el poliisocianato en una proporción del 10 al 500% en peso de poliisocianato basado en el peso de la resina fenólica. Preferentemente, se emplea de 20 a 300% en
30. peso de poliisocianato sobre la misma base. Se emplea el --

poliisocianato en forma líquida. Los poliisocianatos líquidos pueden emplearse en forma no diluida. Los poliisocianatos sólidos o viscosos se emplean en forma de soluciones de disolventes orgánicos, estando presente el disolvente en --

5. una proporción de hasta el 80% en peso de la solución.

Aunque el disolvente empleado en combinación con -- la resina fenólica o el poliisocianato o para ambos compo-- nentes no entra en ningún grado significativo en la reacción entre el isocianato y la resina fenólica en presencia del --

10. agente de curado, puede afectar a la reacción. Así la dife-- rencia de polaridad entre el poliisocianato y las resinas fe-- nólicas restringe la selección de los disolventes en los que son compatibles ambos componentes. Tal compatibilidad es ne-- cesaria para conseguir la reacción completa y el curado de --

15. las composiciones aglomerantes de la presente invención. Los disolventes polares del tipo tanto prático como aprático son buenos disolventes para la resina fenólica, pero tienen una compatibilidad limitada con los poliisocianatos. Los disol-- ventes aromáticos, aunque son compatibles con los poliisocia--

20. natos, son menos compatibles con las resinas fenólicas. Por lo tanto, se prefiere emplear combinaciones de disolventes -- y particularmente combinaciones de disolventes aromáticos y polares. Son disolventes aromáticos apropiados el benceno, -- tolueno, xileno, etilbenceno y sus mezclas. Los disolventes aromáticos preferidos son los disolventes mezclados que tie--

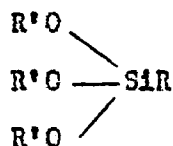
25. nen un contenido aromático de por lo menos el 90% y un inter-- valo de puntos de ebullición del orden de 137,7 a 232,2°C. -- Los disolventes polares no deben ser extremadamente polares de modo que sean incompatibles con el disolvente aromático. Los

30. disolventes polares apropiados son generalmente los que han

sido clasificados en la especialidad como disolventes de acoplamiento e incluyen el furfural, alcohol furfurilico, acetato de Cellosolve, Cellosolve butilico, Carbitol butilico, alcohol diacetónico y "Texanol". Se prefiere particularmente el alcohol furfurilico.

Los componentes aglomerantes son combinados y posteriormente mezclados con arena o un agregado para fundición similar para formar la mezcla de fundición o bien se puede formar esta última mezclando secuencialmente los componentes con el agregado. Los métodos de distribución del aglomerante sobre las partículas de agregado son bien conocidos por los expertos en la materia. La mezcla de fundición puede contener, opcionalmente, otros ingredientes tales como óxido de hierro, fibras de lino molidas, cereales leñosos, pez, harinas refractarias y similares.

Un valioso aditivo para las composiciones aglomerantes de la presente invención en ciertos tipos de arena es un silano que tiene la fórmula general:



en la que R' es un radical hidrocarbonado y preferentemente un radical alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y R es un radical alquilo, un radical alquilo alcoxi-sustituído, o un radical alquilo alquil-amino-sustituído en el que los grupos alquilo tienen de 1 a 6 átomos de carbono. El mencionado silano, cuando es empleado en concentraciones de 0,1 a 2% basado en el aglomerante fenólico y el endurecedor, mejora la adhesión del aglomerante fenólico a las partículas de agregado de fundición.

El agregado, por ejemplo arena, es en general el

- constituyente principal y la parte de aglomerante constituye una cantidad relativamente pequeña, generalmente inferior al 10%, frecuentemente dentro del intervalo de 0,25 a 5% -- aproximadamente, basándose estas cifras en el peso del agregado.
5. Aunque la arena empleada es preferentemente arena seca, puede tolerarse una humedad de hasta el 1% en peso aproximadamente basado en el peso de la arena. Esto es particularmente cierto si el disolvente empleado no es miscible con el -- agua o si se emplea un exceso del poliisocianato necesario --
10. para el curado, puesto que dicho poliisocianato en exceso -- reaccionará con el agua.

- La mezcla de fundición resultante se moldea entonces en el macho o forma deseados, después de lo cual puede ser curada rápidamente por contacto con la amina terciaria.
15. La fase de curado real puede ser llevada a cabo suspendiendo una amina terciaria en una corriente de gas inerte y haciendo pasar a la corriente de gas que contiene la amina terciaria, bajo presión suficiente para penetrar en la forma moldeada, a través del molde hasta conseguir el curado de la resina. Las composiciones aglomerantes de la presente invención precisan tiempos de curado extremadamente breves para lograr resistencias a la tracción aceptables, un atributo -- que tiene una importancia comercial extrema. Los tiempos de curado óptimos son establecidos experimentalmente con facilidad. Dado que sólo son necesarias concentraciones catalíticas de la amina terciaria para conseguir el curado, generalmente es suficiente una corriente muy diluida para realizar el curado. No obstante, concentraciones en exceso de la amina terciaria que rebasen la cantidad necesaria para --
20. lograr el curado no son perjudiciales para el producto cu--
- 25.
- 30.

- rado resultante. Se puede emplear corrientes de gas inerte, por ejemplo aire o nitrógeno, conteniendo de 0,01 a 5% en volumen de amina terciaria. Se puede hacer pasar aminas -- terciarias normalmente gaseosas a través del molde como ta-
5. les o en forma diluida. Las aminas terciarias apropiadas -- son las aminas terciarias gaseosas tal como la amina de tri- metilo. No obstante, las aminas terciarias normalmente lí- quidas tal como la amina de trietilo son igualmente apropia- das en forma volátil o suspendidas en un medio gaseoso y --
10. siendo pasadas posteriormente a través del molde. Aunque el amoníaco, las aminas primarias y las aminas secundarias pre- sentan alguna actividad para provocar reacción a temperatura ambiente, las mismas son considerablemente inferiores a las aminas terciarias. Funcionalmente, las aminas sustituidas -
15. tal como la etanolamina de dimetilo están incluidas dentro del campo de las aminas terciarias y pueden ser empleadas como agentes de curado. Los grupos funcionales que no inter- fieren la acción de la amina terciaria son los grupos hidro- xilo, grupos alcoxi, grupos amino y aminoalquilo, grupos --
20. quetoxi, grupos tio, y similares.

- Las composiciones aglomerantes de la presente in- vención han sido definidas e ilustradas principalmente en lo que respecta a su uso en el campo de la fundición. Aunque - las composiciones aglomerantes sean particularmente apropia- das para esta aplicación, los aglomerantes pueden ser emplea-
25. dos también en aplicaciones tales como adhesivos y revesti- mientos. En estas aplicaciones, es generalmente deseable em- plear un amina tal como piridina o un óxido de amina, que -- catalizan de un modo similar la reacción entre la resina fe- nólica y el poliisocianato, aunque a una cadencia reducida -
30. lo que permite así su incorporación a la composición. El pro-

- ceso en el que se emplea los aglomerantes de la presente invención es, según se cree, nuevo y no está limitado necesariamente a las resinas fenólicas descritas. Así pues, otras resinas que contienen grupos hidroxilo tales como -
5. los copolímeros de estireno y el alcohol de alilo dan como resultado unas formas de fundición que contienen un -- aglomerante curado cuando son empleadas en el proceso descrito en lugar de las resinas fenólicas. No obstante, se obtiene propiedades muy superiores cuando se emplea las resinas fenólicas descritas.
- 10.

La presente invención será ilustrada adicionalmente por lo ejemplos siguientes en los que, a no ser que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

15.

EJEMPLOS 1 a 20

- Se prepararon mezclas de arena de fundición mezclando 20 partes de las resinas fenólicas que serán identificadas más adelante, 20 partes de acetato de butilo y la cantidad indicada más abajo de una mezcla de di- y --
20. trifenilmetano, di- y trisocianato que puede obtenerse comercialmente bajo la denominación "Mondur MR" hasta -- hacerse uniformes, y mezclando posteriormente el aglomerante resultante con 2.000 partes de arena de sílice hasta -- que el disolvente quedara distribuido de manera uniforme -
25. sobre las partículas de arena.

- Las mezclas de arena de fundición resultantes fueron formadas posteriormente en muestras de ensayo de la -- resistencia a la tracción normalizadas AFS, empleando el -- procedimiento normal. Las muestras de ensayo resultantes -
30. fueron curadas posteriormente por tratamiento con trietila-

mina. En el tratamiento de las muestras con trietilamina, se hizo borbotear una corriente de aire a través de la trietilamina líquida y luego fue pasada a través de las muestras de ensayo durante un período de 60 segundos.

5. Las muestras curadas fueron almacenadas posteriormente en una atmósfera seca o bien en una atmósfera con un contenido de humedad relativa del 100% durante un período de 2 horas antes de medir su resistencia a la tracción.

Se empleó las siguientes resinas fenólicas.

10. Resina A.- Se obtuvo esta resina cargando en un sistema de reflujo 720 g de paraformaldehído, 1.014 g de fenol, 15 g de solución de naftenato de cinc (8%), y 120 ml de benceno. El sistema fue calentado en reflujo (103°C a 126°C). Después de transcurrir 3 horas, durante las cuales se eliminó el agua y el benceno por destilación, se añadieron 150 ml de éter dimetílico de dietilenglicol y 10 ml de benceno. Se añadieron 150 ml más del éter después de transcurrir 1 hora más de reflujo. Después de transcurrir 5 horas, se añadieron 600 ml de tetrahidrofurano para diluir el sistema de resina. Se separó por destilación un total de 310 g de agua. La resina y el disolvente pesaron 2520 g y la resina resultó ser una resina fenólica del tipo de éter bencílico.

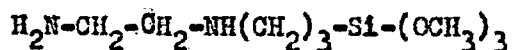
15. Resina B.- Se repitió el procedimiento empleado para la Resina A con la excepción de que se empleó 15 g de solución de naftenato de plomo (24%) en vez de la solución de naftenato de cinc. Se continuó el reflujo durante 6 horas a una temperatura de 105°C a 125°C sin añadir el éter. Se separó por destilación un total de 298 ml de agua. A la resina se añadieron 100 ml de benceno durante el reflujo, y 575 ml
- 20.
- 25.
- 30.

TABLA I

	Ejem- plo	Resina	Contenido de isocia- nato en - partes	Exposición	Resistencia a la tracción en Kg/cm ²
5.	1	A	20	Seco	22,498
	2	A	20	100% humedad relativa..	2,109
	3	A	10	Seco	15,467
	4	A	10	100% humedad relativa..	2,109
10.	5	B	20	Seco	23,905
	6	B	20	100% humedad relativa..	1,4062
	7	B	10	Seco	15,467
	8	B	10	100% humedad relativa..	1,4062
	9	C	70	Seco	20,392
15.	10	C	20	100% humedad relativa..	0,7031
	11	C	10	Seco	4,921
	12	C	10	100% humedad relativa..	3,1638
	13	D	20	Seco	17,577
	14	D	20	100% humedad relativa..	2,4607
20.	15	D	10	Seco	9,843
	16	D	10	100% humedad relativa..	1,406
	17	E	20	Seco	18,28
	18	E	20	100% humedad relativa..	0,7031
	19	E	10	Seco	6,328
25.	20	E	10	100% humedad relativa..	0,1406

EJEMPLOS 21 a 29

Se repitieron los procedimientos de los ejemplos 1 a 20 con la excepción de que se añadió el aglutinante 1% de un silano que tenía la fórmula:



se obtuvieron los siguientes resultados:

TABLA II

Ejem- plo.	Resina	Contenido de isocia- nato en - partes	Exposición	Resistencia a la tracción en Kg/cm ² .	
5.	21	B	20	Seco	36,559
	22	B	20	100% humedad relativa ...	30,032
	23	B	10	Seco	22,498
	24	B	10	100% humedad relativa ...	16,874
	25	B	5	Seco	15,467
	26	B	5	100% humedad relativa ...	21,09
10.	27	D	10	100% humedad relativa ...	16,171
	28	D	5	Seco	13,558
	29	D	5	100% humedad relativa ...	12,555

EJEMPLO 30

15. Se repitió el procedimiento de los ejemplos 1 a 20 usando resina B, 20 partes de poliisocianato, trietilamina y un tiempo de curado al gas de 90 segundos. La resistencia a la tracción de la probeta fue de 27,42 kg/cm². En una modificación de este procedimiento, se curó la probeta por borboteo de aire a --
20. través de dietilamina. La probeta resultante tenía una resistencia a la tracción de 1,4062 kg/cm². En una tercera modificación, se curó la probeta soplando NH₃ a través de la misma. La probeta resultante tenía una resistencia a la tracción de 4,218 kg/cm².

EJEMPLO 31

25. Se repitió el procedimiento de los ejemplos 1 a 20 empleando en vez del poliisocianato "Mondur MR", un polifeniliso-
cianato de polimetileno conocido comercialmente por "Papi". Las -
probetas fueron curadas por tratamiento con trietilamina, según
se ha descrito. Empleando 20 partes del poliisocianato, se obtuvo
30. una resistencia a la tracción por curado de 22,498 kg/cm². Emplean

do 10 partes del poliisocianato, la resistencia a la tracción de la probeta curada al gas fue de 17,57 kg/cm².

EJEMPLOS 32 a 39

- En una caldera herméticamente cerrada se cargaron
5. 28,34 kgs. de fenol, 21,08 kgs. de paraformaldehído, 0,431 kgs. de una solución a 24% de naftenato de plomo en tolueno y 1,814 kgs. de tolueno. El recipiente fue cerrado herméticamente y calentado a temperaturas de 100 a 125°C durante un período de 3 horas. Durante este período de calentamiento se
10. mantuvo la presión entre 0,14 y 0,28 kg/cm² y se dejó escapar el vapor del recipiente al aumentar la presión. Se separó por destilación algo de tolueno con el vapor. Se retiró un total de 10,886 kgs. de agua. Al cabo de 3 horas, se produjo un vacío sobre la mezcla de reacción para retirar todo
15. el tolueno añadido originalmente y se agregaron 16,55 kgs. de alcohol furfúrico a los 52,61 kgs. de resina obtenida. La resina era del tipo de éter bencílico.

- La resina fue diluida con los disolventes indicados en la Tabla III, en la "Parte A", y mezclada con 5.000 partes
20. de arena en una mezcladora Hobart durante un período de tiempo de 2 minutos. A la mezcla de arena resultante se añadió entonces "Mondur MR" en las cantidades indicadas disuelto en los disolventes mencionados en la "Parte B". La mezcla --
25. fue agitada durante otros dos minutos y posteriormente soplada en una formadora "Redford" a una presión de 7,03 kg/cm² para formar las muestras de machos de ensayo. Tan pronto como fueron formadas las muestras, las mismas fueron gaseadas por paso de nitrógeno a una presión de aproximadamente 5,69 kg/cm² a través de trietilamina líquida y cargándola posteriormente
30. en las muestras de ensayo a una presión de aproximadamente

1,400 a 2,812 kg/cm² a través de los agujeros de soplado. Las muestras fueron gaseadas durante 10 segundos y dejadas en la máquina formadora de las mismas durante 1 minuto más antes de su retirada.

5. Algunas de las muestras, después de gasearlas, fueron cocidas a 190,3°C durante 15 minutos, y algunas de ellas fueron expuestas durante 2 horas a una humedad relativa del 100% a temperatura ambiente. Se midió la resistencia a la tracción de los tres tipos de muestras y los resultados obtenidos aparecen en la Tabla III que sigue:
- 10.

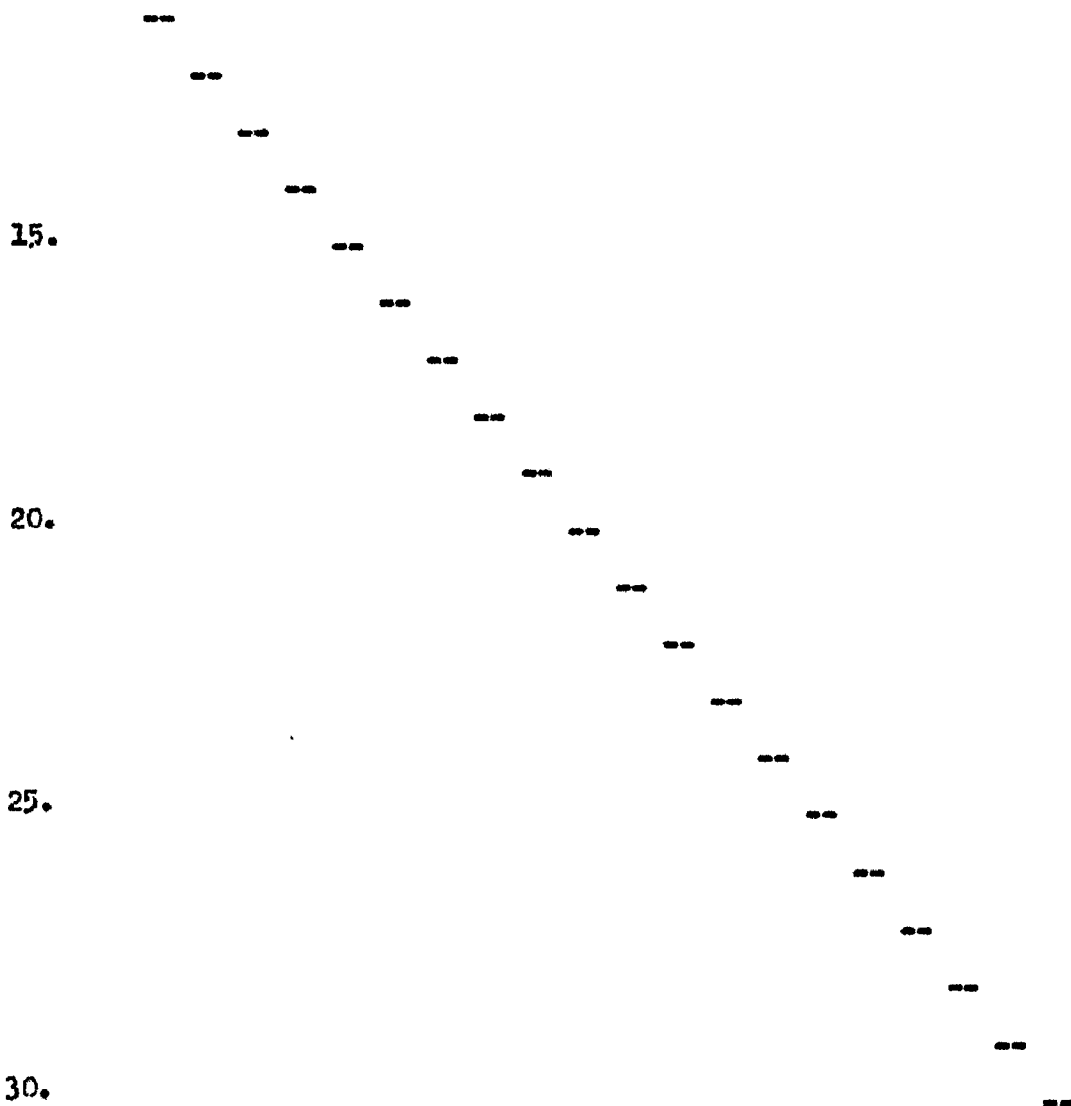


TABLA III

Ejemplo	Formulación (en partes)					Resistencia a la tracción (en KG/cm ²)		
	Parte A		Parte B			Gaseadas y cocidas	Gaseadas y cocidas expuestas	Gaseadas y cocidas expuestas
	Resina furfurí lico	Alcohol furfural	Furfu ral	Disolven te epomá tico	Mondur MR			
32	17.5	7.5	5	19.8	25.2	18,28	30,232	13,005
33	17.5	7.5	5	22.6	23	15,467	26,717	13,358
34	17.5	7.5	5	25.4	19.6	13,708	23,201	11,249
35	17.5	7.5	22	28	22,498	31,638	12,655
36	17.5	7.5	5	20	30	22,847	34,450	14,06
37	17.5	3.3	4.3	22	28	23,5505	34,798	19,332
38 ²	17.5	7.5	5	20	25	19,686	30,935	14,06
39	15.8	6.8	5	22.5	25	20,738	30,935	17,577

¹ Disponible comercialmente como "Solvesso-100"

² En vez de "Mondur MR" se empleó otro polisocianato disponible comercialmente como "Kaiser NCO-120".

EJEMPLO 40

- Se repitió el procedimiento del ejemplo 36 usando los siguientes poliisocianatos disponibles comercialmente: - "Baymidur K-88", "Suprasec DN", "PAPI", "Desmodur 44V", "Kaiser NCO-20" y "Carwinate 390P". En todos los ejemplos las resistencias a la tracción de las muestras fueron del orden de -- 17,577 kg/cm² a 24,607 Kg/cm².

EJEMPLOS 41 a 45

10. Empleando el procedimiento de los ejemplos 31 a 39, se evaluaron diferentes tipos de resinas fenólicas. Se emplearon las siguientes resinas.

Resina A.- Resina de novolaca catalizada con ácido benzoico preparada con formaldehído acuoso a una relación molar de formaldehído a fenol de 0,8.

15. Resina B.- Una resina de novolaca catalizada con borato de cinc preparada con formaldehído acuoso a una relación molar de formaldehído a fenol de 0,8.

20. Resina C.- Una resina de novolaca catalizada con -- ácido de bajo peso molecular en la que se había neutralizado -- el ácido.

Resina D.- Una resina de novolaca catalizada con -- ácido en la que el ácido había sido neutralizado, preparada a bajas relaciones de formaldehído a fenol.

25. Resina E.- Resina de éster bencílico preparada sustancialmente según se ha descrito en los ejemplos 32 a 39.

30. Se preparó los agregados de fundición según se describe en los ejemplos 32 a 39, usando los disolventes indicados en la Tabla IV. Luego se dejaron en reposo los agregados -- por espacio de 10 y 60 segundos respectivamente antes del gaseado. Las muestras que fueron cocidas después del gaseado --

fueron sopladas directamente y gaseadas sin dejar transcurrir tiempo después de la mezcla. Las muestras fueron preparadas por lo demás según se describe en los ejemplos 32 a 39, y se determinaron sus resistencias a la tracción.

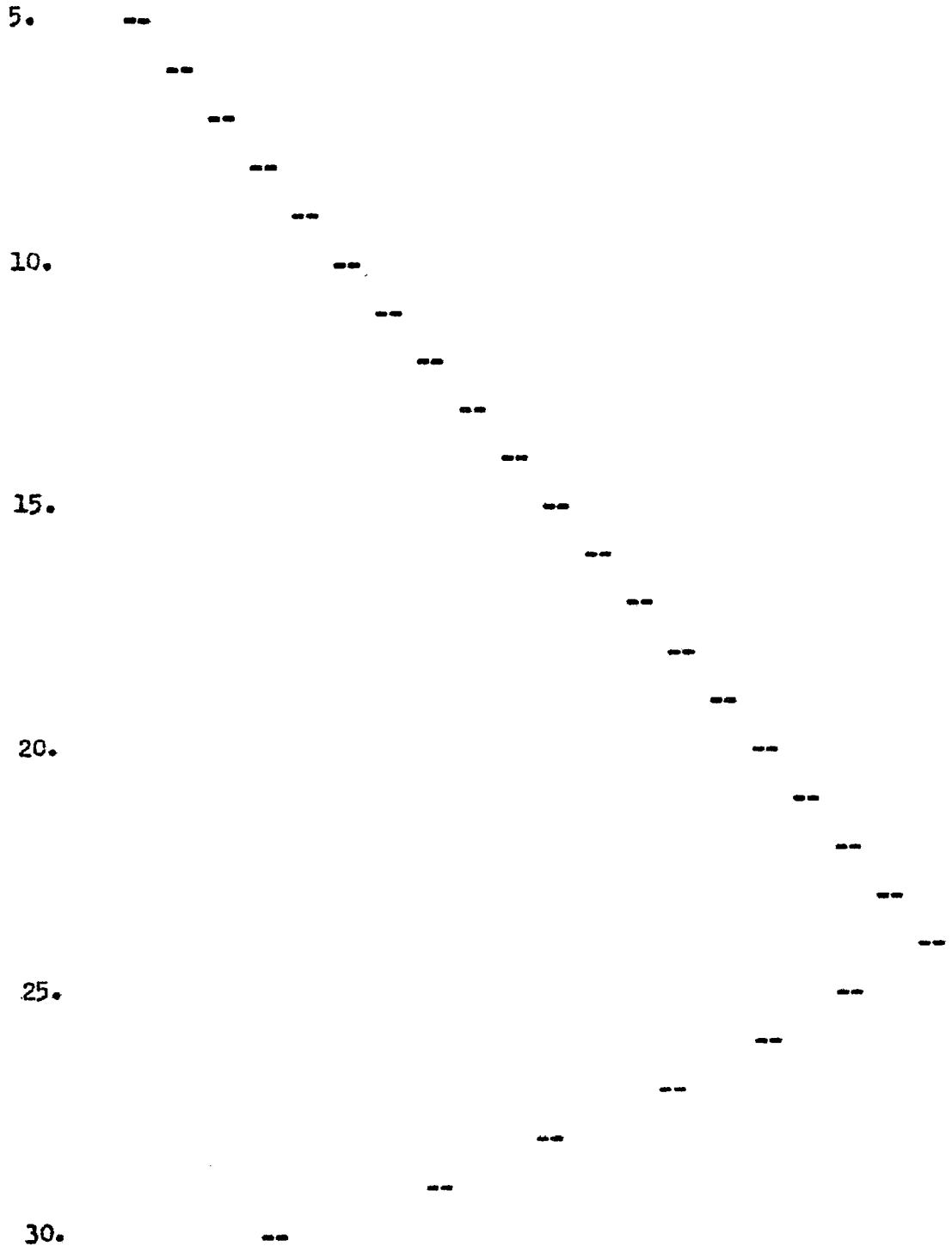


TABLA IV

Ejemplo Resina	Formulación (partes/5.000 partes de arena)					Resistencia a la tracción (Kg/cm ²)					
	Parte A			Parte B		Gaseado después de 10 minutos	Gaseado después de 60 minutos	Gaseado y cocción	Gaseado, cocción y exposición		
	Resina	Cellosol ve butílico	Furfu ral	Disolven- te afo- má- tulo	"Mondur ER"						
41.....	A	19.5	28.5	22	25	7,7337	2,8122	26,0132	14,0612	
42.....	B	17	27	7	19	25	4,9214	8,4367	21,0918	4,2184	
43.....	C	17.6	7.5	5	39.3	28	11,249	9,8428	16,1704	2,8122	
44.....	D	17.6	7.5	5	39.3	28	12,6551	9,1398	14,7643	4,2184	
45.....	E	17.5	27.5	22	28	22,4979	20,3887	33,7469	14,0612	

1 "Solvesso-100"

2 Alcohol furfurílico en vez de Cellosolve butílico.

3 Acetato de hexilo en vez de "Solvesso-100".

N O T A

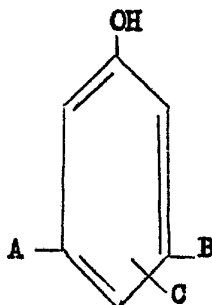
- La Patente de Introducción que se solicita por diez años, para España de acuerdo con la vigente "legislación deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PRODUCTOS DE FUNDICION MODELADOS", citándose como Fuente de Procedencia Patente norteamericana 3.409.579, según las características esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

10. 1ª.- Procedimiento de preparación de productos de fundición modelados que consiste en:
- (a) formar una mezcla de fundición distribuyendo uniformemente sobre un agregado de fundición que contiene arena como constituyente principal una cantidad aglomerante de hasta el 10%, basado en el peso del agregado, de una composición aglomerante obtenida por combinación de un componente de resina fenólica y un componente endurecedor siendo empleado un poliisocianato en una concentración del 10 al 500% en peso de la resina fenólica;
15. (b) modelar la mezcla de fundición en un molde; y
20. (c) tratar la mezcla de fundición modelada con una amina terciaria hasta obtener el curado del aglomerante.
25. 2ª.- Procedimiento de preparación de productos de fundición modelados, según reivindicación 1ª, cuya composición aglomerante comprende una mezcla de un componente de resina, un componente endurecedor, y un agente de curado, comprendiendo dicho componente de resina una solución en disolvente orgánico de una resina fenólica no acuosa que comprende un -
- 30.

producto de condensación de un fenol que tiene la fórmula general:

5.



10. en la que A, B y C son hidrógeno, radicales hidrocarbonados, radicales oxihidrocarbonados o halógeno, con un aldehído que tiene la fórmula general $R'CHO$ en la que R' es un hidrógeno o un radical hidrocarbonado de 1 a 8 átomos de carbono; comprendiendo dicho componente endurecedor poliisocianato líquido que contiene al menos dos grupos isocianato; y un agente de curado que comprende una amina terciaria.
- 15.

3^a.- Procedimiento de preparación de productos de fundición modelados, según reivindicaciones 1^a y 2^a, en el que el aldehído es formaldehído.

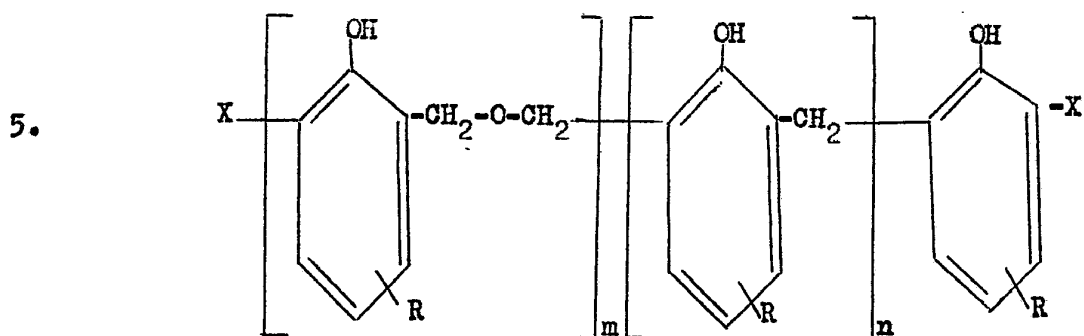
20. 4^a.- Procedimiento de preparación de productos de fundición modelados, según reivindicaciones 1^a y 2^a, en el que el aldehído es formaldehído, y A y B son hidrógeno, y C es un radical hidrocarbonado.

25. 5^a.- Procedimiento de preparación de productos de fundición modelados, según reivindicaciones 1^a y 2^a, en el que el aldehído es formaldehído y A, B y C son hidrógeno.

6^a.- Procedimiento de preparación de productos de fundición modelados, según la reivindicación 1^a y 2^a, en el que la resina fenólica es una resina de novolaca.

30. 7^a.- Procedimiento de preparación de productos de fundición modelados, según la reivindicación 1^a y 2^a, en el

que la resina fenólica tiene la fórmula general:



10. en el que R es hidrógeno o un sustituyente fenólico en posición meta con respecto al grupo hidroxilo del fenol, siendo m y n números cuya suma es por lo menos 2, y la relación de m a n es por lo menos 1, y X es un hidrógeno o un grupo metilol, siendo la relación molar de dicho grupo metilol al hidrógeno de por lo menos 1.
- 15.

8ª.- Procedimiento de preparación de productos de fundición modelados, según la reivindicación 1ª y 7ª, en la que R es hidrógeno.

20. 9ª.- Procedimiento de preparación de productos de fundición modelados, según reivindicaciones 1ª y 2ª en el que el poliisocianato es un poliisocianato aromático.

25. 10ª.- Procedimiento de preparación de productos de fundición modelados, según reivindicación 1ª y 9ª, en el que el poliisocianato aromático es diisocianato de difenilmetano.

11ª.- Procedimiento de preparación de productos de fundición modelados, según la reivindicación 1ª y 7ª, en el que el poliisocianato es un poliisocianato aromático.

30. 12ª.- Procedimiento de preparación de productos de fundición modelados, según la reivindicación 1ª y 2ª, en el

que el disolvente es una mezcla de un disolvente aromático y un disolvente polar.

5. 13ª.- Procedimiento de preparación de productos de fundición modelados, según reivindicación 1ª y 12ª, en el que el disolvente polar es furfural, alcohol furfurílico, acetato de Cellosolve, Cellosolve butílico, Carbitol butílico, alcohol diacetónico o mezclas de los mismos.

10. 14ª.- Procedimiento de preparación de productos de fundición modelados, según reivindicación 1ª, en el que se pasa la amina terciaria a través de la mezcla de fundición modelada en forma gaseosa.

15. 15ª.- Procedimiento de preparación de productos de fundición modelados, según la reivindicación 1ª, en el que la amina terciaria es gaseosa a temperatura ambiente.

15. 16ª.- Procedimiento de preparación de productos de fundición modelados, según la reivindicación 1ª, en el que se suspende la amina terciaria en una corriente de gas inerte que es pasada a través de la mezcla de fundición modelada.

20. 17ª.- Procedimiento de preparación de productos de fundición modelados, según la reivindicación 15, en el que la amina terciaria es trimetilamina o trietilamina.

25. 18ª.- Procedimiento de preparación de productos de fundición modelados, según la reivindicación 1ª, en el que se prepara la mezcla de fundición mezclando el agregado de fundición con el componente de resina fenólica y mezclando posteriormente la mezcla resultante con el componente endurecedor.

30. 19ª.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PRODUCTOS DE FUNDICION MODELADOS"

...../.....

Según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria que consta de treinta y cuatro hojas, escritas a máquina por una sola cara

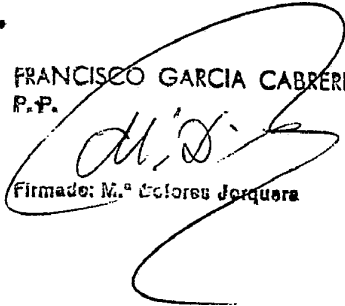
Madrid, 21 OCT. 1975

5.

D. SATURNINO MARCOS SANTAMARIA

P. P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P.P.


Firmado: M.ª Dolores Jorquera