



ESPAÑA

19	ES	21	NUMERO	22	A3
		446919			
		FECHA DE PRESENTACION			
		12 ABR. 1976			

PATENTE DE INTRODUCCION

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL
		B 2 2 C	
54	TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PRODUCTOS MODELADOS DE FUNDICION".			
68	PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION		
Patente U.S.A. n° 3.129.848			
71	SOLICITANTE (S)		
D. JOSE MARIA GAZPIO FERNANDEZ.			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE			
C/Trav. Gordoniz, 1 - BILBAO.			
72	INVENTOR (ES)		
73	TITULAR (ES)		
74	REPRESENTANTE		
D. MIGUEL FERNANDEZ-LOAYSA PINZON.			
U/ij/5.640			

**CONCEDIDA**  
1977

1                   La presente memoria descriptiva tiene co  
mo fín la declaración del objeto sobre el que ha de recaer el  
privilegio de explotación industrial, exclusivo en el territo-  
rio nacional, de una Patente de Introducción de acuerdo con la  
5                   vigente Legislación sobre Propiedad Industrial que, como el  
enunciado indica, se trata de "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE  
PRODUCTOS MODELADOS DE FUNDICION".

                  La presente invención se refiere a un  
procedimiento de preparación de productos modelados de fundi-  
10                  ción. Desde otro punto de vista, la invención presente se re-  
fiere a compuestos aglomerantes destinados a la formación de  
machos de fundición que se endurecen a la temperatura ambiente  
Desde aún otro punto de vista, la presente invención se refie-  
re a mezclas de un árido de fundición, tal como la arena, y un  
15                  aglomerante a base de resinas fenólicas y poli-isocianatos; el  
cual aglomerante, al ser conformado a una masa coherente junto  
con el árido, es capaz de endurecerse a temperatura ambiente,  
preferentemente por la acción de un agente gaseoso de endureci-  
miento o curado.

20                  En la tecnología de las funderías, los  
machos o noyos empleados en el moldeo de piezas metálicas se  
preparan habitualmente a partir de mezclas de un árido, tal co  
mo la arena, que se combina con una parte aglomerante de un li-  
gante polimerizable o endurecedor. A menudo, a estas mezclas  
25                  se añaden también pequeñas cantidades de otras sustancias, por  
ejemplo óxido de hierro, fibras de paja de lino y análogas. El  
ligante permite que una mezcla de moldeo de las característi-  
cas citadas pueda ser moldeada o conformada a la forma geomé-  
trica deseada, y a continuación pueda ser curada, asumiendo  
30                  una estructura autoportante.

1 Habitualmente, como árido se emplea una  
arena. Después de haberse mezclado la arena y el ligante, la  
mezcla de arena de moldeo resultante se apisona, se insufla, o  
se introduce de otra forma, al interior de un modelo, adoptan-  
5 do así la forma definida por las superficies adyacentes del mo-  
delo. Utilizando entonces catalizadores, tales como por ejem-  
plo gas cloro o bióxido de carbono, y/o el empleo de calor, se  
provoca la polimerización del ligante polimerizable, convir-  
tiendo así la mezcla de arena de moldeo, conformada y no cura-  
10 da, en un macho duro, sólido, curado. Este proceso de endureci-  
do puede ejecutarse en el modelo original, en una cámara de ga-  
seado, o en el modelo de apriete. Las Patentes de los Estados  
Unidos de América n<sup>o</sup>s. 3.145.438 y 3.121.368 ilustran las téc-  
nicas del nivel de tecnología anterior.

15 Las resinas fenólicas constituyen una  
forma bien conocida de resinas endurecibles empleadas como li-  
gantes en la tecnología de la fundición. En este tipo de apli-  
cación, se han empleado, tanto la resina de fenol-formaldehido  
del tipo novolaca, como las resinas "en fase A" o resoles. Las  
20 resinas novolaca son resinas solubles, fusibles, en las que  
las cadenas de polimerización tienen grupos extremos fenólicos.  
Estas resinas se preparan habitualmente por condensación del  
fenol con formaldehido, utilizando catalizadores ácidos y em-  
pleando un exceso molar del fenol con respecto al formaldehido.  
25 Las resinas novolaca pueden solidificarse en forma de produc-  
tos insolubles e infusibles, por la adición de una fuente de  
formaldehido, tal como la hexametilentetramina o el paraformol.  
Las resinas resol y resitol, siendo estas últimas la forma más  
polimerizada de una resina resol, se preparan habitualmente  
30 utilizando un catalizador alcalino con aldehido en exceso, de

1 lo que resultan polímeros con estructura muy ramificada, y con  
ello una alta concentración de grupos extremos alquilo. Como  
cada grupo alquilo constituye una posición potencial de entre  
5 cruzamiento, los resoles y resitales se convierten fácilmente  
por calentamiento en polímeros infusibles entrecruzados. Los  
monómeros empleados más habitualmente son el fenol (es decir,  
el hidroxibenceno) y el formaldehído, tanto para las resinas  
del tipo resol como para las resinas del tipo novolaca. Si  
10 bien las resinas del tipo novolaca, así como las del tipo re-  
sol presentan características ventajosas y desventajosas, fun-  
ción de su estructura polímera respectiva diferente, en sus  
aplicaciones como ligantes de moldeo, ambas están sometidas a  
la desventaja de exigir calor para adoptar la forma final o cu-  
rada. Con frecuencia se hace necesario guardar los machos en  
15 verde en el interior de los moldes o modelos originales duran-  
te este período de calentamiento, en razón de que muchos ligan-  
tes termo-endurecibles no imparten la suficiente resistencia  
en verde como para determinar que los machos en verde mantien-  
gan sus formas geométricas exigidas sin soporte externo, hasta  
20 que pueda efectuarse la cura final después del citado período.

En un esfuerzo para preparar machos sin  
la necesidad del empleo de calor, se han llevado a cabo dife-  
rentes tentativas encaminadas a preparar ligantes que fueran  
capaces de un curado a la temperatura ambiente, es decir a tem-  
25 peraturas de entre +7°C y +49°C, y más en particular entre +16  
y +32°C. Para su empleo como ligantes o aglomerantes, se han  
desarrollado y sugerido una serie de sustancias; pero estas  
composiciones químicas de la tecnología anterior adolecen de  
una o más deficiencias. Las deficiencias típicas exhibidas  
30 por los ligantes de la técnica anterior, pretendidos como en-

1   durecibles a la temperatura ambiente, han sido su falta de ca-  
pacidad para impartir rápidamente a los machos una suficiente  
resistencia en verde o resistencia en situación de desmoldeo,  
una falta de resistencia a la tracción, una vida extremadamen-  
5   te corta, sobre el banco, de mezclas de moldeo, alta toxicidad  
incapacidad de perfecta combinación con todos los áridos de  
moldeo, elevada sensibilidad a la humedad, contaminación de la  
superficie de las piezas fundidas y la creación de poros de  
gas en las piezas fundidas. Si bien algunos de los ligantes  
10   desarrollados hasta ahora y capaces de endurecer los machos a  
la temperatura ambiente, dan lugar rápidamente a la suficiente  
resistencia en verde como para permitir retirar el macho extra-  
yéndolo del modelo, se hace necesario a menudo un período adi-  
cional de hasta 24 horas, al objeto de permitir que los machos  
15   estén lo suficientemente curados, y lo suficientemente resis-  
tentes como para usarlos en los procesos de fundición o moldeo  
metálicos.

En consecuencia, un objetivo de la pre-  
sente invención consiste en procurar ligantes o aglomerantes  
20   de moldeo, que se caracterizan por su capacidad de curado o en-  
durecimiento a la temperatura ambiente al ser usados en mez-  
clas de moldeo; y que, además, presentan una o más de las pro-  
piedades siguientes:

- a.- Resistencia a la humedad.
- 25   b.- Elevada resistencia a la tracción.
- c.- Adherencia a cualquier árido normal-  
mente empleado en la técnica de la fundición.
- d.- La capacidad de impartir una excelen-  
te moldeabilidad o plasticidad a las arenas de moldeo que con-  
30   tengan la nueva composición aglomerante.

1 e.- Una razonable vida sobre el banco de  
moldear, que generalmente es independiente de la velocidad de  
curado.

5 f.- La capacidad de formar machos que  
den lugar a piezas fundidas excelentes, reduciendo o eliminan-  
do los problemas habituales de los ligantes convencionales de  
secado al aire, tales como las grietas superficiales y contami-  
nación superficial.

10 Otro objetivo de la presente invención  
consiste en proporcionar mezclas de moldeo basadas en las nue-  
vas composiciones aglomerantes de la invención.

15 Otro objetivo de la presente invención  
consiste en procurar un procedimiento para la fabricación de  
machos y otras formas de fundición, a partir de mezclas de mol-  
deo que incorporan las nuevas composiciones aglomerantes de la  
invención presente.

20 Aún otro objetivo de la presente inven-  
ción consiste en proveer productos de fundición que contienen  
las nuevas composiciones aglomerantes de la presente invención  
en forma curada.

De la siguiente descripción, y de las  
reivindicaciones finales, se deducirán otros objetivos y venta-  
jas, no expresamente aludidos hasta ahora.

25 En líneas generales, la composición aglo-  
merante de la presente invención se trata de resinas fenólicas  
disueltas en sistemas no acuosos combinados con la cantidad su-  
ficiente de poli-isocianato para entrecruzar las resinas fenó-  
licas, donde estos sistemas no acuosos contienen un ion metáli-  
co o se endurecen con aminas terciarias. Si se desea un endure-  
30 cimiento extremadamente rápido, se hará uso de iones metálicos

1 en combinación con un endurecido con aminas terciarias.

5 Aunque ya se ha conocido con anterioridad que los isocianatos reaccionan con las resinas fenólicas dando lugar a productos entrecruzados (o de estructura tridimensional), se ha empleado generalmente el calentamiento, al objeto de provocar la reacción del isocianato con la resina fenólica: bien por medio del grupo -OH fenólico, o bien por medio del grupo metilol (-CH<sub>2</sub>OH), consiguiendo así la formación de enlaces de uretano entrecruzados.

10 De acuerdo con la presente invención, se han desarrollado dos métodos para el curado de resinas fenólicas con poli-isocianatos, los cuales métodos resultan particularmente efectivos cuando se emplean combinados el uno con el otro.

15 Uno de los aspectos de la presente invención está basado en el hecho de que los iones metálicos disueltos en la fase de resina fenólica catalizan su reacción con un poli-isocianato a temperatura ambiente, si los citados iones metálicos están presentes en un medio sensiblemente exento de  
20 agua. Parece que el metal, para poder funcionar como catalizador, no sólo debe estar presente en estado iónico en la misma fase que la resina fenólica, sino que además el ion metálico, para poder funcionar como catalizador, debe estar presente en un estado no complejo. Como el agua no es sustancia que es capaz de formar iones complejos, y se halla frecuentemente en  
25 composiciones de resinas fenólicas, en razón de los métodos empleados para obtener estas resinas fenólicas, se llama la atención sobre la ausencia casi total de agua, para distinguir las resinas fenólicas apropiadas con respecto a aquéllas que no  
30 son apropiadas para la formación de los aglomerantes de la pre

1 sente invención. El agua constituye un veneno de catalizador  
que, si se halla presente en pequeñas concentraciones, reduci-  
rá la actividad catalítica del ion metal, pero si está presen-  
te en grandes concentraciones puede llegar a destruir completa-  
5 mente la actividad del ion metal en la aceleración de la reac-  
ción de entrecruzamiento. Cuanto más alta sea la concentración  
del ion metálico, tanto más se incrementará la velocidad de en-  
trecruzado del isocianato con la resina fenólica. De esta for-  
ma, regulando la concentración del metal, la resina fenólica  
10 puede curarse en un plazo de tiempo que oscila entre unos po-  
cos minutos y varios días, a la temperatura normal o ligeramen-  
te elevada. Como el ion metálico se halla normalmente incorpo-  
rado en la resina fenólica, antes de la mezcla de esta última  
con el poli-isocianato, es evidente la conveniencia de una ba-  
15 ja velocidad de entrecruzado en la primera fase de la composi-  
ción aglomerante, al objeto de permitir su fácil mezclado con  
la arena, pero también es claro la conveniencia de una rápida  
velocidad de curado, una vez que se haya formado el macho. El  
curado rápido, que con la composición de la presente invención  
20 puede regularse a menos de un minuto, se ejecuta poniendo en  
contacto la mezcla de moldeo, ya formada, con una amina terciaria  
en estado gaseoso. En un segundo aspecto, la presente in-  
vención está basada en el hecho de que las aminas terciarias  
son capaces de realizar por sí mismas el curado de las combina-  
25 ciones de la mezcla descrita; de resinas fenólicas y poli-iso-  
cianatos.

Las resinas fenólicas, como ya se ha alu-  
dido anteriormente, han encontrado un vasto empleo como aglome-  
rantes de moldeo. Independientemente de que el tipo de resina  
30 empleada sea un tipo resol o un tipo novolaca, el curado de la

1 resina exige su calentamiento. Las resinas novolaca exigen,  
además, un agente de curado, preferentemente en forma de gene-  
rador de formaldehído, tal como la hexametilentetramina. Para  
provocar que las resinas novolaca adopten la estructura entre-  
5 cruzada tridimensional, se hace preciso un fuerte calentamien-  
to. Las resinas resol, o resinas en fase A, por otra parte,  
aunque son susceptibles de un curado rápido a elevadas tempera-  
turas, son poco apropiadas como compuestos aglomerantes, pues  
habitualmente ellas contienen grandes cantidades de agua que  
10 pueden provocar la formación de burbujas de vapor de agua; son  
térmicamente inestables, y tienen una estructura ramificada  
que las hace relativamente insolubles y de difícil aplicación  
en forma de recubrimiento uniforme de una partícula de arena.  
Este revestimiento uniforme es necesario para conseguir un  
15 buen ligado de la arena y la formación de machos de una acepta-  
ble resistencia a la tracción.

El empleo de poli-isocianatos sólo, como aglomerante de machos, da lugar a machos con una resisten-  
cia a la tracción tan baja que hace que los machos así obteni-  
20 dos sean inutilizables para casi todos los tipos de aplicacio-  
nes industriales. Además, al aumentar la cantidad de poli-iso-  
cianato presente en la mezcla de moldeo, se cree que aumenta  
análogamente la toxicidad. Asimismo, al aumentar la proporción  
de poli-isocianato en una mezcla de moldeo, se presenta una  
25 tendencia mayor en las piezas fundidas a presentar poros de  
gases. Se cree que este efecto de creación de porosidades en  
las piezas fundidas, por los gases desprendidos durante su so-  
lidificación, está íntimamente asociado con el porcentaje de  
nitrógeno presente en el aglomerante. En los compuestos de la  
30 presente invención, sin embargo, la calidad del poli-isociana-

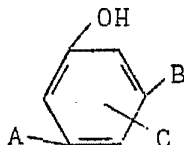
1 to es tal como para evitar los problemas de toxicidad, así como los problemas de formación de poros de gas.

Los compuestos aglomerantes de la presente invención se hallan generalmente a disposición del público en forma de doble envase, que incluye al componente de resina en uno de los envases, y el componente endurecedor en el otro envase; donde el citado componente de resina incluye una solución, en disolvente orgánico, de una resina fenólica exenta de agua, que puede incluir asimismo un ion metálico en una concentración que le permita actuar de catalizador; y donde el componente endurecedor incluye un poli-isocianato líquido, que presenta dos grupos isocianato, al menos, por molécula. En el instante de empleo, los contenidos de los dos envases se combinan entre sí, y entonces se mezclan con el árido de arena. Después de conseguir una distribución uniforme del aglomerante en las partículas de arena, la mezcla de moldeo resultante se moldea a la forma deseada. Si se desea un curado lento, y la resina fenólica contiene un ion metálico, no se precisa ninguna acción posterior, pues el curado tendrá lugar a la temperatura ambiente, en presencia del ión metálico. Pero si se desea un curado rápido, por ejemplo un curado de duración inferior a un minuto, la estructura moldeada se trata con una amina terciaria. Como para ejecutar el curado rápido sólo se precisa muy pequeñas proporciones, es decir concentraciones catalíticas, de la amina, se puede por ejemplo volatilizar pequeñas cantidades de la amina terciaria en una corriente de un gas inerte, como por ejemplo el nitrógeno o el aire, y hacer pasar esta corriente a través de las formas moldeadas. Para los propósitos de la presente invención, se considerará "gas inerte" cualquier gas que, por sí mismo, no toma parte en la reacción. En

1 razón de la naturaleza porosa de mezcla de moldeo conformada,  
sólo se precisan presiones de gas relativamente bajas para con-  
seguir que el gas se introduzca en la citada forma moldeada.  
Además, el gas colabora en la eliminación del solvente emplea-  
5 do en los componentes fenólico y de poli-isocianato, del com-  
puesto aglomerante de dos envases.

Como ya se ha aludido con anterioridad,  
puede emplearse cualquier resina fenólica exenta de agua y que  
sea soluble en un solvente orgánico. El término "resina fenóli-  
10 ca" aquí empleado se entiende que define cualquier producto po-  
límero de condensación, obtenido por reacción de un fenol con  
un aldehído. Los fenoles empleados en la formación de resinas  
fenólicas son todos los tipos de fenoles que han venido siendo  
utilizados hasta el presente en la formación de resinas fenóli-  
15 cas y que no están bisustituídos, ni en las dos posiciones or-  
to, ni en una posición orto y la posición para, pues estas po-  
siciones no sustituidas son imprescindibles para la reacción  
de polimerización. Cualquiera, la totalidad, o ninguno de los  
átomos de carbono restantes pueden estar sustituidos. La natu-  
20 raleza del radical sustituyente puede variar ampliamente, y só-  
lo se precisa que el sustituyente no interfiera en la polimeri-  
zación del aldehído con el fenol en la posición orto. Los feno-  
les sustituidos empleados en la formación de las resinas fenó-  
licas incluyen: fenoles alquil-sustituidos, fenoles aril-susti-  
25 tuídos; fenoles cicloalquil-sustituidos; fenoles alquenil-sus-  
tituidos; fenoles alcoxi-sustituidos; fenoles ariloxi-sustituf-  
dos; y fenoles halógeno-sustituidos; donde los radicales susti-  
tuyentes anteriormente citados pueden contener de 1 a 26 áto-  
30 mos de carbono y, preferentemente, de 1 a 6. Ejemplos específi-  
cos de fenoles apropiados, además del fenol preferencial, no

1 sustituido, los constituyen: m-cresol; p-cresol; 3,5-xilenol;  
3,4-xilenol; 2,3,4-trimetil-fenol; 3-etil-fenol; 3,5-dietil-fe  
nol; p-butyl-fenol; 3,5-dibutyl-fenol; p-amil-fenol; p-ciclo-  
hexil-fenol; p-octil-fenol; 3,5-diclicohexil-fenol; p-fenil-fe  
5 nol; p-crotil-fenol; 3,5-dimetoxi-fenol; 3,4,5-trimetoxi-fenol  
p-etoxi-fenol; p-butoxi-fenol; 3-metil-4-metoxi-fenol; y p-fe-  
noxi-fenol. Los citados fenoles pueden representarse gráfica-  
mente con la fórmula general:



donde A, B y C son hidrógeno, radicales hidrocarbonados, radi-  
cales oxi-hidrocarbonados o halógenos. Los fenoles preferidos  
son aquellos que son insustituídos en la posición para, así co  
15 mo en las posiciones orto.

El fenol de máxima preferencia es el fe-  
nol no sustituido; es decir, el hidroxibenceno.

Los aldehidos hechos reaccionar con el  
fenol pueden incluir cualquiera de los aldehidos empleados has  
20 ta el presente en la formación de resinas fenólicas; tales co-  
mo: formaldehido; acetaldehido; propionaldehido; furfuraldehi-  
do; y benzaldehido. En general, los aldehidos empleados presen-  
tan la fórmula general R'CHO, donde (R') es un hidrógeno o un  
radical hidrocarbonado de 1 a 8 átomos de carbono. El aldehido  
25 de máxima preferencia es el formaldehido.

Las resinas fenólicas empleadas en los  
compuestos aglomerantes pueden ser:

- resinas en fase A, o resoles; ó
- resinas novolaca.

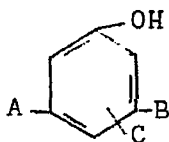
30 Los resitales, o resinas en fase B, que son una forma de resi-

1 nas resoles de un mayor grado de polimerización, son general-  
mente inapropiados. La resina fenólica empleada debe ser líquida,  
5 da, o soluble en un solvente orgánico. La solubilidad en sol-  
ventes orgánicos es aconsejable a efectos de conseguir una dis-  
tribución uniforme del aglomerante en la arena. La ausencia  
sustancial de agua en la resina fenólica es un factor muy con-  
veniente, al objeto de impedir el envenenamiento de los catali-  
zadores en forma de ion metálico, allí donde se emplean estos  
últimos. El término "no-acuoso" empleado en la presente memo-  
10 ria descriptiva se refiere a una resina fenólica que contiene  
menos del 5% de agua, y preferentemente menos del 1% de agua,  
medida en tanto por ciento en peso con relación a la resina.

Aunque tanto las resinas resoles como  
las resinas novolacas pueden emplearse en los compuestos aglo-  
15 merantes de la presente invención, y al mezclarse una u otra  
con poli-isocianatos y una arena de moldeo, y curarse por el  
empleo de iones metálicos y/o aminas terciarias, forman machos  
de suficiente resistencia y otras propiedades que hacen de  
aquellas resinas apropiadas para aplicaciones industriales,  
20 las resinas novolaca habrán de preferirse con relación a las  
resinas resol. Muchas resinas resol son difícilmente solubles  
en solventes orgánicos volátiles, y por ello no permiten un re-  
cubrimiento uniforme de las partículas de arena. Además las re-  
sinas resol se preparan habitualmente en medios acuosos, y aún  
25 en estado deshidratado contienen 10% o más de agua. Las resi-  
nas novolaca tienen normalmente una estructura más lineal, y  
por ello son más fácilmente solubles en solventes orgánicos.  
En razón de su peso molecular más elevado y la ausencia de  
grupos metilol, las novolacas pueden, además, ser completamen-  
30 te deshidratadas. Las resinas novolaca preferenciales son

1 aquellas en las que el fenol está polimerizado por las dos po-  
siciones orto. La preparación de resinas novolaca es ya conoci-  
da en la técnica, y por esta razón no se aludirá a este punto  
en la presente memoria descriptiva.

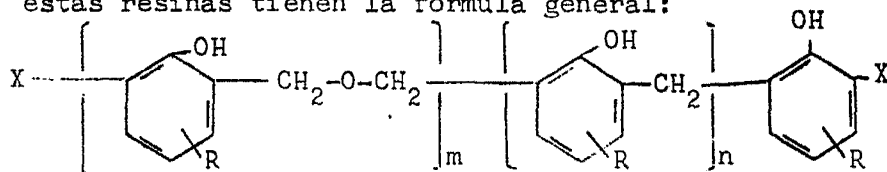
5 Las resinas fenólicas, objeto de una par-  
ticular preferencia, son productos de condensación de un fenol  
que presenta la fórmula general:



10

donde A, B y C representan hidrógeno, radicales hidrocarbona-  
dos, radicales oxihidrocarbonados, o halógeno, condensándose  
con un aldehído de fórmula general R'CHO, donde (R') es un hi-  
drógeno o un radical hidrocarbonado de 1 a 8 átomos de carbono  
15 llevándose a cabo la citada condensación en fase líquida, bajo  
condiciones de ausencia sensible del agua, y a temperaturas  
por debajo de alrededor de 130°C, en presencia de una concen-  
tración catalítica de un ion metálico disuelto en el medio de  
reacción. La preparación y caracterización de estas resinas  
20 se describe con un mayor detalle en mi solicitud pendiente,  
de número de serie 536.180 (ADM-414). En la forma preferen-  
cial, estas resinas tienen la fórmula general:

20



25

30

donde (R) es un hidrógeno, o un sustituyente fenólico en posi-  
ción meta con respecto al grupo oxidriilo fenólico; siendo la  
suma de (m) y (n) un número que al menos es 2; la relación de  
(m) a (n) es, al menos, 1; y (X) es la fórmula del grupo ex-  
tremo, grupo consistente en hidrógeno y metilol, siendo la re-

1 lación molar de los citados grupos extremos, metilol con res-  
pecto al hidrógeno, igual, por lo menos, a 1.

La resina fenólica que entra a formar  
parte del compuesto aglomerante se emplea normalmente, como ya  
5 se aludió anteriormente, en forma de solución en un solvente  
orgánico, y preferentemente en un solvente orgánico volátil.  
Los solventes apropiados incluyen éteres, ésteres, alcoholes  
minerales ordinarios, queroseno y análogos. La proporción de  
solvente empleado se mantendrá a los niveles más bajos posible  
10 pero deberá ser suficiente para dar lugar a un compuesto aglo-  
merante que presente una viscosidad lo suficientemente baja co-  
mo para permitir el recubrimiento uniforme de la arena por el  
compuesto aglomerante. Las concentraciones en solvente de las  
resinas fenólicas variarán en función del tipo de resina fenó-  
15 lica empleada y su peso molecular. En general, la concentra-  
ción del solvente oscilará entre el 30 y el 80% en peso, en la  
solución de la resina. Se prefiere mantener la viscosidad del  
primer componente, a menos de X-1 de la escala Gardner-Holdt.

El catalizador de ion metálico se adicio-  
20 na normalmente al primer componente en forma de una sal metáli-  
ca. Con el término "sal" se entiende un compuesto en el que el  
metal está iónicamente asociado al radical de la sal. Se cree  
que la acción catalizadora de la sal metálica reside en el ion  
metálico. La principal función del radical de la sal consiste  
25 en disolver el ion metálico en el medio orgánico en el que se  
encuentra disuelta la resina fenólica. Por ello, el radical de  
la sal se elige de manera que la sal metálica sea soluble; lo  
que, para los fines de la presente invención, se define por  
ser soluble, en concentraciones catalíticas, en el componente  
30 constituido por la resina fenólica y a la temperatura ambiente

1 Al objeto de conservar la naturaleza iónica de la sal, se pre-  
fiere que el anión de la sal se derive de un ácido que presen-  
te una constante de disociación de un valor mayor a  $1 \times 10^{-8}$ .  
Los radicales salinos preferidos son carboxilatos de ácidos hi-  
5 drocarbonados. Otros radicales salinos incluyen los perclora-  
tos y sulfonatos.

El ion metálico empleado como cataliza-  
dor puede ser un ion metálico monovalente, bivalente o triva-  
lente, o puede presentar un número de valencia aún mayor. Los  
10 iones metálicos preferenciales incluyen el plomo, calcio, zinc  
estaño, manganeso, cobre y magnesio. El rendimiento del catali-  
zador metálico variará en cierta forma con cada ion metálico,  
algunos de ellos siendo más efectivos en catalizar la reacción  
del grupo -OH fenólico con el poli-isocianato, mientras otros  
15 son más efectivos en la catalización de la reacción del grupo  
metilol con el poli-isocianato, y un tercer grupo de cataliza-  
dores metálicos siendo capaces de catalizar ambas reacciones  
igualmente bien. Ejemplos de catalizadores apropiados los cons-  
tituyen el neodecanoato de plomo, neodecanoato de zinc, naften-  
20 nato de plomo, naftenato de zinc, naftenato de calcio, octoato  
estañoso, lactato de zinc y el dibutilestaño dilaurato. La ac-  
tividad particular de un ion metal puede establecerse haciendo  
reaccionar un isocianato con saligenina, y determinando la ex-  
tensión de la reacción, o bien en el grupo metilol, o en el  
25 grupo hidroxilo fenólico, por volumetría infrarroja.

En razón de la variable actividad catalí-  
tica, y del variable efecto catalítico deseado, las concentra-  
ciones del catalizador pueden variar dentro de amplios márgenes.  
En general, la concentración del catalizador se elige de  
30 manera que el tiempo de curado del compuesto aglomerante, sin

1 la adición de la amina terciaria, oscile entre 24 y 72 horas.  
Esto se establece fácilmente para cada sal metálica particular  
y cada resina fenólica determinada, y generalmente se encuen-  
tra dentro del margen de 0'001 a 2% en peso de la resina fenó-  
5 lica. Se ha de constatar, sin embargo, que se pueden alcanzar  
tiempos de curado más cortos, si se incrementa la concentra-  
ción del ion metálico, hasta el punto de llegar a producirse  
el entrecruzado tridimensional y curado inmediatos, cuando los  
dos componentes se mezclan entre sí. Sin embargo, con fines de  
10 un aglomerante de machos, ésto no es conveniente, en razón de  
la corta vida en banco de moldear; es decir, el tiempo en el  
que la arena es formable y moldeable, exigido para mezclas de  
moldeo. Como se aludió anteriormente, la curación rápida de  
compuestos aglomerantes que presentan una duración de conserva-  
15 ción de 24 a 72 horas se lleva a cabo por gaseado con aminas  
terciarias. Las resinas fenólicas de éter bencílico, preferen-  
temente empleadas en los compuestos aglomerantes de la presen-  
te invención, contienen el ion metal en estado disuelto, en  
concentraciones que caen dentro del margen de trabajo descrito  
20 pues los citados iones metálicos, empleados en la preparación  
de las resinas fenólicas de éter bencílico, son retenidos por  
la resina en forma disuelta. Por ello, no es necesario adicio-  
nar el ion metálico a la solución de resina cuando se emplean  
resinas fenólicas de éter bencílico.

25 El segundo componente o envase del nuevo  
compuesto aglomerante incluye un poli-isocianato alifático, ci-  
cloalifático o aromático, que preferentemente posee de 2 a 5  
grupos isocianato. Si se desea, pueden emplearse mezclas de po-  
li-isocianatos. Menos preferentemente, pueden emplearse prepo-  
30 límeros de isocianato, formados haciendo reaccionar un exceso

1 de poli-isocianatos con un alcohol polihídrico; por ejemplo un  
prepolímero de tolueno di-isocianato y etilenglicol. Los poli-  
isocianatos apropiados incluyen los poli-isocianatos alifáti-  
cos tales como el hexameten di-isocianato; poli-isocianatos  
5 alicíclicos tales como el 4,4'-d ciclohexilmetano di-isociana-  
to; y poli-isocianatos aromáticos como el 2,4- y el 2,6-tolue-  
no di-isocianato; difenilmetil di-isocianato; y los derivados  
dimetílicos de los mismos. Otros ejemplos de poli-isocianatos  
apropiados son el 1,5-naftaleno di-isocianato, trifenilmetano  
10 tri-isocianato, xilileno di-isocianato y los derivados metíli-  
cos de los mismos, polimetilenpolifenol isocianatos, clorofeni-  
len-2,4-di-isocianato y similares. Aunque todos los poli-iso-  
cianatos reaccionan con la resina fenólica, formando una es-  
tructura polímera entrecruzada tridimensional, los poli-isocia-  
15 natos preferenciales son poli-isocianatos aromáticos, y en par-  
ticular el difenilmetano di-isocianato, trifenilmetano tri-iso-  
cianato y mezclas de ellos.

El poli-isocianato se emplea en concen-  
tración suficiente para provocar el curado de la resina fenóli-  
ca. En general el poli-isocianato se empleará en un margen del  
20 10 al 500% en peso de poli-isocianato con respecto al peso de  
la resina fenólica. Preferentemente, se emplea de un 100 a un  
300% en peso de poli-isocianato, calculado sobre la base cita-  
da. El poli-isocianato se emplea en forma líquida. Los poli-  
25 isocianatos sólidos o viscosos se emplean en forma de solucio-  
nes en solventes orgánicos. Es evidente que el solvente orgáni-  
co empleado habrá de ser miscible con el solvente empleado pa-  
ra la resina fenólica. Los solventes preferidos son solventes  
hidrocarbonados, y particularmente solventes hidrocarbonados  
30 aromáticos, tales como el xileno y el tolueno. La concentra-

1 ción en solvente será, con preferencia, inferior al 50% en peso del segundo componente.

Al combinar los dos envases del compuesto aglomerante de la presente invención, se mezclará luego el aglomerante con la arena, o con el árido de fundición similar, formando así la mezcla de moldeo. Los métodos de distribuir el aglomerante en las partículas del árido son perfectamente conocidos para los expertos en la materia. La mezcla de moldeo puede contener, opcionalmente, otros ingredientes: tales como el óxido de hierro, fibras de lino, harina de cereales, brea, polvo de ladrillo refractario machacado y similares.

Un aditivo, particularmente valioso, para los compuestos aglomerantes de la presente invención es un silano que tiene la fórmula general:



donde (R') es un radical hidrocarbonado y preferentemente un radical alquílico de 1 a 6 átomos de carbono; y (R) es un radical alquilo, un radical alquilo alcoxi-sustituido, o un radical alquilo alquilamino-sustituido, en el que los grupos alquilo tienen de 1 a 6 átomos de carbono. El silano citado, cuando se emplea en concentraciones que van de 0'1 al 2%, calculado sobre el aglomerante y endurecedor fenólico, mejora la adhesión del aglomerante fenólico a las partículas del árido de fundición.

El árido, por ejemplo la arena, es normalmente el principal constituyente y la parte de aglomerante constituye una proporción relativamente pequeña, generalmente menos del 10%, y frecuentemente dentro del margen de 0'25 al

1 5%, cifras calculadas en base al peso del árido. Aunque la are  
na empleada es preferentemente arena seca, puede tolerarse una  
humedad de hasta cerca del 1% en peso, calculado en base al pe  
5 so de la arena. Esto es particularmente cierto si el solvente  
empleado no es miscible en agua, o si se emplea un exceso de  
poli-isocianato para acortar el tiempo de curado, pues enton-  
ces el poli-isocianato en exceso reaccionará con el agua, redu  
ciendo con ello el efecto de envenenamiento del agua sobre el  
ion metálico.

10 La mezcla de moldeo resultante se moldea  
entonces para dar el modelo o macho deseado, a continuación de  
lo cual puede solidificarse o curarse rápidamente, haciendo en  
trar en contacto con la amina terciaria. Este paso de curado  
puede ejecutarse prácticamente poniendo en suspensión una ami-  
15 na terciaria en una corriente de gas inerte, y haciendo pasar  
la corriente de gas, que contiene la amina terciaria, a través  
del molde, hasta que la resina se solidifique completamente.  
Los tiempos de curado óptimos se establecen fácilmente por me-  
dios experimentales. Como para provocar el curado, sólo se pre  
20 cisa concentraciones catalíticas de la amina terciaria, una  
corriente muy diluida resulta generalmente suficiente para  
efectuar el curado. Sin embargo, concentraciones en exceso de  
la amina terciaria, por encima de la necesaria para provocar  
el curado, no son perjudiciales para el producto curado final.

25 Las corrientes de gas inerte, por ejem-  
plo de aire o nitrógeno, con un porcentaje en volumen del 0'1  
al 5% de amina terciaria, resultan particularmente apropiadas.  
Las aminas terciarias que, en estado normal, son gaseosas, pue  
den hacerse atravesar el molde en su estado puro. Las aminas  
30 terciarias preferidas son aminas terciarias gaseosas, tal como

1 la trimetil amina y similares. Sin embargo, las aminas que en  
condiciones normales son líquidas, tal como la trietil amina,  
resultan igualmente apropiadas, si se las pone en suspensión  
en una corriente gaseosa, y se hace pasar esta corriente a tra  
5 vés del molde. Si bien el amoniaco, las aminas primarias y las  
aminas secundarias presentan cierta actividad en la formación  
de reacciones a temperatura ambiente, los machos resultantes  
son de unas características notablemente inferiores.

Los impulsos aglomerantes de la presente  
10 invención se acaban de describir en términos de su empleo en  
la técnica de la fundición. Si bien los compuestos aglomeran-  
tes son particularmente apropiados para esta aplicación, es  
evidente que los aglomerantes también pueden hallar empleo en  
otras aplicaciones, tales como adhesivos y revestimientos. En  
15 estas aplicaciones, el curado rápido con aminas terciarias, ca  
racterística del uso de los compuestos aglomerantes de la pre-  
sente invención en la tecnología de la fundición, puede ser in  
necesario pues el empleo del propio ion metálico catalizador  
permite conseguir un curado suficientemente rápido. Sin embar-  
20 go, aún en tales aplicaciones, no se excluye un curado con ami  
nas. De esta forma, los revestimientos con compuestos aglome-  
rantes pueden tratarse con soluciones de amina terciaria.

Los ejemplos expuestos a continuación  
ilustran cierto número de realizaciones prácticas de la presen  
25 te invención. En estos ejemplos, a menos que se indique expre-  
samente en sentido contrario, todas las fracciones componentes  
son en peso, y todos los porcentajes son porcentajes en peso.

EJEMPLOS 1 a 40

30 do:  
Se prepararon mezclas de moldeo, mezclan

- 1 - 20 partes de la resina identificada  
más adelante, para el ejemplo correspondiente;
- 20 partes de acetato de butilo como  
solvente orgánico; y
- 5 - la proporción, luego indicada, de una  
mezcla de di- y trifenilmetano, hasta lograr con estos compo-  
nentes una mezcla uniforme; y a continuación se mezcló el aglo-  
merante resultante con:
- 2.000 partes de arena de sílice,  
10 hasta que el aglomerante se distribuyó uniformemente en las  
partículas de arena.
- Las mezclas de arena de moldeo resultan-  
tes se moldearon a probetas de ensayos de tracción, del tipo  
AFS estándar. Las probetas de ensayo resultantes se sometieron  
15 entonces a un curado:
- bien por su tratamiento con trietilami-  
na, ó
- por almacenaje durante 20 horas a 52°C.
- En el tratamiento de las muestras con trietilamina, se hizo  
20 burbujear una corriente de aire a través de la trietilamina li-  
quida, y luego se hizo pasar esta corriente, con trietilamina  
en suspensión, a través de las probetas de ensayo, durante un  
período de 60 segundos.
- Las probetas curadas se mantuvieron en-  
25 tonces:
- en una atmósfera seca; y
- en una atmósfera de 100% de humedad re-  
lativa,  
durante un período de 2 horas, antes de realizar la medición  
30 de la resistencia a la tracción.



1 O-O-fenol-formaldehido, del tipo novolaca.

Resina D.- Una resina tipo novolaca, de fenol-formaldehido, catalizada en medio ácido, existente en el mercado con la Marca Synco 2898 C.

5 Resina E.- Una resina tipo novolaca, reactiva con aceite, obtenida a partir de p-t-butilfenol y formaldehido, existente en el mercado con la Marca Synco 640.

Los resultados obtenidos se exponen en la siguiente Tabla I.

10

TABLA I

Ejemp.	Resina	Proporción de isocianato en partes	Curado	Exposición en atmósfera	Resistencia a la tracción en Kg/cm <sup>2</sup>
	1	A	20	T.E. Amina Seca	23'0
15	2	A	20	T.E. Amina 100% h.r.	2'1
	3	A	20	Almacenaje Seca	12'2
	4	A	20	Almacenaje 100% h.r.	8'0
	5	A	10	T.E. Amina Seca	15'4
	6	A	10	T.E. Amina 100% h.r.	2'1
20	7	A	10	Almacenaje Seca	16'4
	8	A	10	Almacenaje 100% h.r.	6'3
	9	B	20	T.E. Amina Seca	23'8
	10	B	20	T.E. Amina 100% h.r.	1'4
	11	B	20	Almacenaje Seca	12'9
25	12	B	20	Almacenaje 100% h.r.	11'9
	13	B	10	T.E. Amina Seca	15'4
	14	B	10	T.E. Amina 100% h.r.	1'4
	15	B	10	Almacenaje Seca	12'2
	16	B	10	Almacenaje 100% h.r.	10'5
30	17	C	70	T.E. Amina Seca	20'3

1

TABLA I (Continuación)

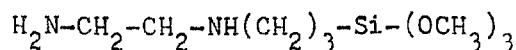
Ejemp.	Resina	Proporción de isocianato en partes	Curado	Exposición en atmósfera	Resistencia a la tracción en Kg/cm <sup>2</sup>
5	18	C	20	T.E. Amina 100% h.r.	0'7
	19	C	20	Almacenaje Seca	11'9
	20	C	20	Almacenaje 100% h.r.	8'7
	21	C	10	T.E. Amina Seca	4'9
	22	C	10	T.E. Amina 100% h.r.	3'1
10	23	C	10	Almacenaje Seca	7'0
	24	C	10	Almacenaje 100% h.r.	4'2
	25	D	20	T.E. Amina Seca	17'5
	26	D	20	T.E. Amina 100% h.r.	2'4
	27	D	20	Almacenaje Seca	11'5
15	28	D	20	Almacenaje 100% h.r.	10'5
	29	D	10	T.E. Amina Seca	9'8
	30	D	10	T.E. Amina 100% h.r.	1'4
	31	D	10	Almacenaje Seca	9'1
	32	D	10	Almacenaje 100% h.r.	8'0
20	33	E	20	T.E. Amina Seca	18'2
	34	E	20	T.E. Amina 100% h.r.	0'7
	35	E	20	Almacenaje Seca	7'0
	36	E	20	Almacenaje 100% h.r.	8'4
	37	E	10	T.E. Amina Seca	6'3
25	38	E	10	T.E. Amina 100% h.r.	0'1
	39	E	10	Almacenaje Seca	9'8
	40	E	10	Almacenaje 100% h.r.	7'3

EJEMPLOS 41 a 58

30

Se repitieron los procedimientos de los

1 ejemplos 1 a 40, a excepción de que al aglomerante se adicionó 1% de un silano, de fórmula:



Se obtuvieron los siguientes resultados:

5

TABLA II

Ejemp.	Resina	Proporción de isocianato en partes	Curado	Exposición en atmósfera	Resistencia a la tracción en Kg/cm <sup>2</sup>
	41	B	20	T.E. Amina Seca	36'4
10	42	B	20	T.E. Amina 100% h.r.	30'1
	43	B	20	Almacenaje Seca	25'2
	44	B	20	Almacenaje 100% h.r.	19'6
	45	B	10	T.E. Amina Seca	22'4
	46	B	10	T.E. Amina 100% h.r.	16'8
15	47	B	10	Almacenaje Seca	30'8
	48	B	10	Almacenaje 100% h.r.	23'8
	49	B	5	T.E. Amina Seca	15'4
	50	D	5	T.E. Amina 100% h.r.	21'0
	51	B	5	Almacenaje Seca	31'5
20	52	D	10	T.E. Amina Seca	22'4
	53	D	10	T.E. Amina 100% h.r.	16'1
	54	D	10	Almacenaje Seca	31'5
	55	D	10	Almacenaje 100% h.r.	16'1
	56	D	5	T.E. Amina Seca	13'3
25	57	D	5	T.E. Amina 100% h.r.	12'6
	58	D	5	Almacenaje Seca	32'9

EJEMPLO 59

30 Se repitió el procedimiento de los ejemplos 1 a 40, empleando Resina B, 20 partes de poli-isocianato,

1 trietilamina y un tiempo de curado en gas de 90 segundos. La  
resistencia a la tracción de la probeta de ensayo fué de 27'3  
Kg/cm<sup>2</sup>. En una variante de este procedimiento, la probeta de  
5 ensayo se curó con aire burbujeando a través dietilamina. La  
probeta de ensayo resultante tenía una resistencia a la trac-  
ción de 1'4 Kg/cm<sup>2</sup>. En una tercera variante, la curación de la  
probeta de tracción se realizó insuflando NH<sub>3</sub> a través de la  
probeta. La probeta resultante presentaba una resistencia a la  
tracción de 4'2 Kg/cm<sup>2</sup>.

10 EJEMPLO 60

Se repitió el procedimiento de los ejem-  
plos 1 a 40 pero empleando ahora, en lugar del poli-isocianato  
"Mondur MR", un polimetilen, polifenil isocianato, disponible  
en el mercado con la Marca "Papi". Las probetas de ensayo se  
15 curaron tratándolas con trietil-amina, tal como se ha descrito  
Empleando 20 partes del poli-isocianato, se obtuvo tras el cu-  
rado una resistencia a la tracción de 25'4 Kg/cm<sup>2</sup>. Empleando  
10 partes de poli-isocianato, la resistencia a la tracción de  
la probeta curada al gas fué de 17'5 Kg/cm<sup>2</sup>.

20 Descrita suficientemente la naturaleza  
del presente invento, así como su realización industrial, sólo  
cabe añadir que en su conjunto y partes constitutivas es posi-  
ble introducir cambios de forma, materia y disposición, sin sa-  
lirse del cuadro del invento, en cuanto tales alteraciones no  
25 desvirtúen su fundamento.

La Patente de Introducción que se solici-  
ta por diez años para España, de acuerdo con la vigente Legis-  
lación, no se ha dado a conocer en España, siendo su fuente de  
origen: Patente U.S.A. nº 3.429.848.

30 N O T A

1 La Patente de Introducción que se solici  
ta por diez años para España, de acuerdo con la vigente Legis-  
lación sobre Propiedad Industrial, deberá recaer sobre "PROCE-  
DIMIENTO DE PREPARACION DE PRODUCTOS MODELADOS DE FUNDICION",  
5 en todo de acuerdo con las siguientes:

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

10 1.- Procedimiento de preparación de pro-  
ductos modelados de fundición, caracterizado porque comprende  
las fases de: (a) mezclado de un componente de resina fenólica  
un di-isocianato como componente endurecedor y silano, estando  
el citado poli-isocianato con una concentración del veinte al  
trescientos por ciento en peso, con respecto a la resina fenó-  
lica; (b) preparación de una mezcla de moldeo, para lo que se  
mezcla un árido de fundición que contiene arena como su consti-  
15 tuyente principal, con una cantidad de aglomerante de hasta el  
diez por ciento en peso y constituido por la mezcla de la com-  
posición de la fase (a); (c) conformado de la mezcla de moldeo  
en un molde; y (d) puesta en contacto de la mezcla de moldeo  
conformada, con una amina terciaria, hasta que el aglomerante  
20 se cure o solidifique.

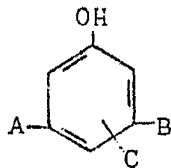
25 2.- Procedimiento de preparación de pro-  
ductos modelados de fundición, en todo de acuerdo con la prime-  
ra reivindicación, caracterizado porque se mezclan íntimamente  
un componente de resina, un componente endurecedor, un agente  
de curado y un aditivo de silano en concentraciones catalíti-  
cas, incluyendo el citado componente de resina una solución en  
solvente orgánico de una resina fenólica no acuosa, incluyen-  
do: el citado componente endurecedor un poli-isocianato líqui-  
do que contiene dos grupos isocianato, al menos, estando el ci-  
30 tado poli-isocianato presente en una concentración del veinte

1 al trescientos por ciento en peso, con respecto a la resina, e  
incluyendo el citado agente de curado o un ion metálico, o una  
amina terciaria; y el citado aditivo de silano presentando la  
fórmula:



donde (R') es un radical hidrocarbonado; y (R) es un radical  
alquilo, un radical alquilo alquiloxi-sustituído, o un radical  
10 alquilo alquilamino-sustituído, presentando el citado radical  
alquilo un número de átomos de carbono variable de uno a seis.

3.- Procedimiento de preparación de productos modelados de fundición, en todo de acuerdo con la segun-  
da reivindicación, caracterizado porque la resina fenólica es  
15 un producto de condensación de: un fenol, que presenta la fórmula general:



20 donde A, B y C son hidrógeno, radicales hidrocarbonados, radicales hidroxicarbonados o halógeno; con un aldehído que presenta la fórmula general R'CHO, donde (R') es un hidrógeno o un radical hidrocarbonado de uno a ocho átomos de carbono.

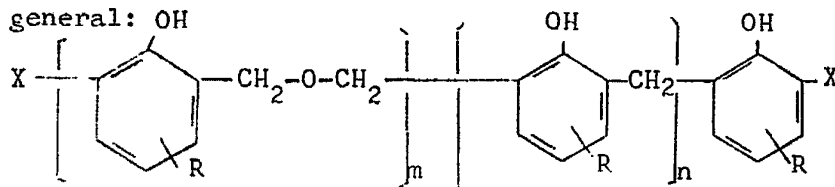
4.- Procedimiento de preparación de productos modelados de fundición, en todo de acuerdo con la tercera  
25 reivindicación, caracterizado porque el aldehído es el formaldehído.

5.- Procedimiento de preparación de productos modelados de fundición, en todo de acuerdo con la tercera  
30 reivindicación, caracterizado porque el aldehído es el for-

1 maldehido, y A, B son hidrógenos, y C es un radical hidrocarbo-  
nado.

6.- Procedimiento de preparación de pro-  
ductos modelados de fundición, en todo de acuerdo con la terce-  
5 ra reivindicación, caracterizado porque el aldehido es el for-  
maldehido, y A, B y C son hidrógenos.

7.- Procedimiento de preparación de pro-  
ductos modelados de fundición, en todo de acuerdo con la segun-  
da reivindicación, caracterizado porque la resina tiene la fórm-  
10 mula general: OH



15 donde (R) es hidrógeno, o un sustituyente fenólico dispuesto  
en posición meta con respecto al grupo hidroxilo del fenol; m  
y n son números cuya suma es, al menos, dos, y cuya relación,  
de m a n es, al menos, uno; y (X) es un hidrógeno o un grupo  
metilol, siendo la relación molar del citado grupo metilol con  
respecto al hidrógeno, por lo menos, uno.

20 8.- Procedimiento de preparación de pro-  
ductos modelados de fundición, en todo de acuerdo con la sépti-  
ma reivindicación, caracterizado porque (R) es hidrógeno.

9.- Procedimiento de preparación de pro-  
ductos modelados de fundición, en todo de acuerdo con la sépti-  
25 ma reivindicación, caracterizado porque el poli-isocianato es  
un poli-isocianato aromático.

10.- Procedimiento de preparación de pro-  
ductos modelados de fundición, en todo de acuerdo con la nove-  
na reivindicación, caracterizado porque el poli-isocianato aro-  
30 mático es el difenilmetano di-isocianato.

1 11.- Procedimiento de preparación de productos modelados de fundición, en todo de acuerdo con la segunda reivindicación, caracterizado porque el agente de curado es una amina terciaria.

5 12.- Procedimiento de preparación de productos modelados de fundición, en todo de acuerdo con la segunda reivindicación, caracterizado porque el metal del ion metálico es un metal bivalente.

10 13.- Procedimiento de preparación de productos modelados de fundición, en todo de acuerdo con la segunda reivindicación, caracterizado porque el ion metálico se encuentra en la forma de una sal metálica, siendo el radical ácido de la citada sal un radical de un ácido carboxílico que presenta una constante de disociación por encima de uno por diez a la menos ocho.

15 14.- Procedimiento de preparación de productos modelados de fundición, en todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque la amina terciaria se hace pasar a través de la mezcla de moldeo conformada, estando aquella amina en forma gaseosa.

20 15.- Procedimiento de preparación de productos modelados de fundición, en todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque la amina terciaria se encuentra en estado gaseoso a la temperatura ambiente.

25 16.- Procedimiento de preparación de productos modelados de fundición, en todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque la amina terciaria se encuentra en suspensión en una corriente de gas inerte, la cual corriente se hace pasar a través de la mezcla de moldeo ya conformada.

30

1 17.- Procedimiento de preparación de pro  
ductos modelados de fundición, en todo de acuerdo con la primer  
ra reivindicación, caracterizado porque la resina que entra a  
formar parte del aglomerante es la resina fenólica de la rei-  
5 vindicación séptima.

18.- Procedimiento de preparación de pro  
ductos modelados de fundición, en todo de acuerdo con la déci-  
mo-séptima reivindicación, caracterizado porque el poli-isocian  
nato es un poli-isocianato aromático.

10 19.- Procedimiento de preparación de pro  
ductos modelados de fundición, en todo de acuerdo con la déci-  
mo-quinta reivindicación, caracterizado porque la amina tercia  
ria es la trimetilamina o la trietilamina.

15 20.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE  
PRODUCTOS MODELADOS DE FUNDICION".

Según queda sustancialmente descrito en  
la presente memoria descriptiva que consta de treinta y dos hou  
jas, mecanografiadas por una sólo cara.

Madrid, a 12 ABR. 1976

El Agente Oficial.

MIGUEL MENDIACETA LEATZA PINZON  
P. P.

25  
30  
JOSE VILCHES BARRIENTOS