

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

20 NOV. 1978

(19) ES

| |
|----------------------------|
| (11) NUMERO |
| (21) 464.389 |
| (22) FECHA DE PRESENTACION |
| 22 Noviembre 1,977 |

(10) A I

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

MNE



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|--|----------------------------------|--|
| (30) PRIORIDADES: | | |
| (31) NUMERO | (32) FECHA | (33) PAIS |
| | | |
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL | (62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | B 22 C | |
| (64) TITULO DE LA INVENCION | | |
| UN PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE MOLDES Y MACHOS CON FRAGUADO A TEMPERATURA AMBIENTE. | | |
| (71) SOLICITANTE (S) | | |
| HENDGLADE CORPORATION | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | |
| 34-44 Avda. Cuba- Panama PANAMA | | |
| (72) INVENTOR (ES) | | |
| John G. McMurray, de nacionalidad británica. | | |
| (73) TITULAR (ES) | | |
| | | |
| (74) REPRESENTANTE | | |
| D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU | | |

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un procedimiento para la manufactura de moldes y machos, con fraguado a la temperatura ambiente.

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Es conocida la manufactura de moldes machos de fraguado a la temperatura ambiente, consistente en mezclar una resina de tipo sintético con arena y un catalizador, en mezcladoras discontinuas o de funcionamiento continuo y después extender la mezcla y recogerla en torno a una estructura o caja de machos apropiada.

10

El porcentaje de resina utilizado en la mezcla es de importancia vital para la economía del proceso y habitualmente es de 1,5 a 2,0 del peso de la arena, según sea la calidad de la resina y la naturaleza de la arena y del catalizador. La adición de catalizador es habitualmente del 50 % del peso de la resina; no obstante esta proporción varía con la velocidad de fraguado requerida por el sistema operativo. La velocidad de fraguado puede oscilar entre 5 y 120 minutos.

15

20

El tiempo requerido por el ciclo de mezcla puede variar y dependerá tanto de la velocidad de producción de los operarios como del tipo de mezcladoras o malaxadores empleado.

25

Con un malaxador continuo, la arena mezclada se dirige sobre la estructura y se deja fraguar. El significado de la expresión "fraguar" es que las características de fluidez de la arena cambian con el tiempo hasta convertirse en una masa sólida y dura, después de lo cual se saca la estructura. El bloque sólido de arena así producido

30

1 se llama molde. La operación siguiente implica el revesti-
miento con una pintura refractaria de la superficie del
molde que ha estado en contacto con la estructura. Este
5 revestimiento tiene como finalidad dar a la pieza moldeada
un buen acabado superficial, impidiendo cualesquiera reac-
ciones entre el metal fundido y la arena.

Hace algunos años se introdujo una familia de re-
sinas fenólicas sintéticas, cuya utilización ha mejorado
lentamente hasta llegar a un rendimiento razonable en compa-
10 ración con las resinas de tipo furánico.

Las resinas fenólicas son un sustituto directo
en lo que se refiere a las operaciones de mezcla, pero pre-
sentan diferentes características. En España, el desarrollo
de estas resinas fenólicas se ha visto restringido por pro-
15 blemas característicos que en algunos casos no se han re-
suelto, a saber: falta de resistencia, humos o gases crea-
dos al hacer la mezcla, humos o gases al efectuar el moldeo
y el problema del reblandecimiento del molde al efectuar el
revestimiento del mismo con una pintura de base alcohólica.

20 Los problemas de la técnica existente pueden de-
finirse así:

1. Baja reactividad de la resina que requiere más
catalizador para iniciar la reacción.

25 2. El bajo contenido de sólidos da lugar a una ba-
ja resistencia en seco tras el fraguado final, con el re-
sultado de un acabado friable de la superficie del molde.

30 3. Debido a la baja reactividad de las resinas fe-
nólicas, se precisan distintos tipos de catalizadores para
lograr rápidos tiempos de fraguado o para mantener tiempos
de fraguado cuando desciende la temperatura, es decir, en

1 . invierno. Actualmente no existe en España ningún cataliza-
dor apropiado para evitar estos problemas y mantener altas
resistencias en seco (con un porcentaje mínimo de resina).

5 4. Uno de los principales problemas con las resi-
nas fenólicas es su capacidad de aglutinación, que se da
en las primeras fases del fraguado y que les permite resis-
tir el ataque del disolvente utilizado en las pinturas so-
bre el molde o los machos. El disolvente habitualmente em-
pleado es alcohol isopropílico y la pintura se hace compa-
10 tible para que quede suspendida por el alcohol durante la
operación de pintado. No obstante, en el curso de esta ope-
ración, el alcohol empapa la arena dura y empieza a atacar
al aglutinante fenólico formado, produciendo de nuevo el
reblandecimiento de la arena. Cuando se quema el alcohol,
15 el calor fragua la capa exterior y produce una expansión
diferencial entre las capas blanda y dura, con lo que tienen
lugar agrietamientos y cuarteo. Cuando los moldes o machos
se emplean en la fundición de metales, se produce penetra-
ción de estos últimos y se requiere una gran cantidad de
20 revestimiento.

5. La duración útil en reposo es corta, con una
viscosidad que va en aumento durante la misma, a lo largo
de un periodo de 2-3 meses (que depende de la temperatura).

25 COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un procedimiento para
la manufactura de moldes y machos, para piezas de fundición,
con fraguado a la temperatura ambiente y utilizando resinas
fenólicas como aglutinante.

30 Mediante el procedimiento de esta invención, se han
resuelto todos los problemas anteriormente derivados de los

1 aglutinantes fenólicos, habiéndose conseguido los siguientes efectos:

1. Alta reactividad.
2. La vida útil de la resina en reposo o almacenada,
5 que normalmente es de 3 meses, se puede prolongar todavía más si es necesario.

3. La resina es idealmente apropiada para la recuperación de la arena, ya que está completamente exenta de nitrógeno.

10 4. La composición de los catalizadores oscila dentro de ciertos límites que permiten obtener unos márgenes de tiempo de endurecimiento de 2 a 120 minutos.

5. El sistema es económico en comparación con otros muchos sistemas resinosos.

15 6. Utilizando la pintura especialmente desarrollada en esta invención y un disolvente, no se produce reblandecimiento del molde después de pintarlo y no hay agrietamientos ni desconchados en el revestimiento de pintura cuando se cuece el molde.

20 El sistema de esta invención, que hemos denominado RED-SET, que permite eliminar los problemas antes descritos, se caracteriza por los siguientes hechos:

25 1. Utilizar una resina fenólica reactiva de alto contenido en sólidos.
2. Controlar la condensación (es decir, la separación de agua a baja presión en la vasija de reacción en la fase final de la manufactura de resina para mantener agua suficiente para permitir la producción de una resina líquida. Sin embargo, se obtiene una mayor duración en almacenamiento, con pérdida de reactividad, permitiendo la presencia de
30

1

una cantidad mayor de agua en la resina final .

5

3. Se ha puesto a punto una familia especialmente formulada de catalizadores a base de ácido sulfúrico para obtener unos tiempos de fraguado adecuados junto con una buena resistencia. Normalmente los catalizadores altamente reactivos necesarios para conseguir un tiempo de fraguado corto lo hacen a expensas de la resistencia final. Sin embargo, los catalizadores formulados con las proporciones de ingrediente dadas a continuación, presentan la mejor combinación de tiempos de fraguado y resistencia.

10

| <u>Materiales</u> | <u>Proporciones</u> |
|----------------------|---------------------|
| Acido xilensulfónico | 88 % - 60 % |
| Acido sulfúrico | 5,0 - 18 % |
| Metanol | 5,5 - 15 % |
| Agua | 1,5 - 15 %. |

15

Un ejemplo específico de catalizador es el obtenido por reacción de los siguientes materiales:

20

| <u>Material</u> | <u>Proporción, %</u> |
|----------------------|----------------------|
| Acido xilensulfónico | 84,0 |
| Acido sulfúrico | 8,0 |
| Metanol | 2,0 |
| Agua | 6,0. |

25

La proporción de ácido sulfúrico libre en el catalizador obtenido en esta reacción es del 3-3,5 % y el contenido en metanol libre en dicho catalizador es del 1,0 %. Se evita la cristalización del catalizador por inter-relación del contenido de metanol y agua. Así, la composición específica que acabamos de describir no crista-

30

1 liza.

5 La temperatura a la cual tiene lugar la reacción para la obtención del catalizador oscila entre 20° y 40°C. Son necesarias temperaturas más altas cuando se utiliza un mayor porcentaje de ácido xilensulfónico debido a la viscosidad de la mezcla. No es necesario calentar de forma continua ya que en las primeras fases, la reacción es exotérmica. Antes de agregar el metanol las sustancias reaccionantes deben ser enfriadas a 25°C.

10 El color del catalizador es ambarino, la viscosidad oscila entre 100 y 1000 centistokes y su duración en almacenamiento es de 12 meses.

15 4. Los materiales de bajo precio y fácilmente asequibles empleados, fenol y formaldehído, permiten un gran rendimiento económico del sistema de resina RED-SET.

20 5. Convencionalmente, los disolventes utilizados para pinturas dedicadas a revestir los moldes en la industria de la fundición han tenido como base un alcohol. El más comúnmente empleado ha venido siendo el alcohol isopropílico. Sin embargo, cuando se utiliza este alcohol con aglutinantes de tipo fenólico, tales como RED-SET, produce un "reblandecimiento del molde" cuando se pinta este último. El término "reblandecimiento del molde" es el empleado para describir la pérdida de la resistencia del molde que tiene lugar cuando se aplica la pintura y el disolvente. Se han realizado investigaciones y se ha hallado que el alcohol isopropílico afectaba a la resina fenólica antes de que esta última hubiera reaccionado completamente con el catalizador, es decir, el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas era incompleto. Se realizó un cuidadoso estudio de otros

25

30

1 disolventes que tenían que cumplir las siguientes condiciones:

- (a) no reaccionar con la resina fenólica ni atacar a la misma.
- (b) no reaccionar con los catalizadores ni atacarlos.
- 5 (c) ser compatibles con el sistema de pintura empleado.
- (d) producir las características requeridas en la operación de quemado.
- (e) no producir ningún defecto inherente en las
- 10 piezas fundidas.

Se comprobó que la gama de disolventes a base de hidrocarburos cumplía las condiciones (a), (b), (c) y (e). Sin embargo, solo determinados disolventes a base de hidrocarburos cumplían la condición (d). No obstante, se observó que este tipo de disolventes no era compatible con el sistema de pinturas empleado, es decir, no cumplía la condición (c).

15

Esta gama de disolventes hidrocarbonados, bajos en sustancias aromáticas, resultó adecuada pero fué necesario poner a punto un sistema de pinturas que fuera compatible con el disolvente, empleando un aglutinante diferente en la pintura. Con ello se han eliminado los problemas de "reblandecimiento del molde" y "agrietamiento del revestimiento del molde", anteriormente asociados a la resina fenólica.

20

25

La composición del disolvente utilizado en esta invención, es la siguiente:

| <u>Materiales</u> | <u>Proporciones</u> |
|-------------------|-----------------------|
| Parafinas | 88,3 - 57,8 % en peso |
| Naftenos | 11,7 - 31,9 % en peso |

30

| 1 | <u>Materiales</u> | <u>Proporciones</u> |
|---|-------------------|------------------------|
| | Aromáticos | 0,05 - 12,0 % en peso |
| | Benceno | 0,005 - 0,13 % en peso |
| | Tolueno | 0,005 - 1,1 % en peso |

5 Las pinturas utilizadas en esta invención, contienen los siguientes ingredientes, en las proporciones indicadas:

93 % en peso de refractario. Puede utilizarse cualquiera de los siguientes materiales:

10

(a) Flor de circonio

(b) Carbón (coque molido)

(c) Malaquita/oliveno

0,1-0,2 % de un agente suspensor (bentona)

5 % de resina fenólica del tipo termoendurecible en solución en alcohol metílico

15

2 % de disolvente a base de hidrocarburos.

Todos los ingredientes se mezclan para formar una pasta que se diluye con un disolvente a base de hidrocarburos hasta la densidad requerida para aplicarla por pulverización o a brocha.

20

El procedimiento de esta invención para la manufactura de moldes y machos, con fraguado a la temperatura ambiente, comprende las siguientes operaciones:

25

(a) hacer reaccionar fenol y formaldehído en condiciones controladas de condensación, para obtener una resina líquida;

(b) hacer reaccionar entre 20 y 40°C una mezcla de ácido xilensulfónico, ácido sulfúrico y agua, después enfriar a 25°C aproximadamente y agregar metanol a la mezcla de reacción para producir un complejo catalítico;

30

1 (c) agregar sobre arena el catalizar obtenido en
la etapa (b) y agitar hasta que cada grano de arena indi-
vidual queda recubierto por el catalizador; entonces agre-
gar la resina obtenida en la etapa (a) y continuar mezclan-
5 do hasta que cada grano de arena queda cubierto de resina.
La arena, la resina y el catalizador pueden ser mezclados
en malaxadores continuos o discontinuos. La base fundamen-
tal de esta operación de mezcla es que la resina debe re-
cubrir a la arena lo más uniformemente posible en el tiem-
10 po más corto practicable, ya que la reacción química, es
decir, el fraguado de la resina, comienza inmediatamente,
cualquiera que sea el tiempo de fraguado total. A continua-
ción la mezcla se introduce en un molde donde tiene lugar
la reacción de polimerización de la resina para formar una
15 masa sólida. La reacción química durante el fraguado de la
resina, es decir, el entrecruzamiento de las cadenas poli-
méricas, varía de carácter de acuerdo con el tipo de cata-
lizador utilizado. Esta variación de la reacción química
se pone de manifiesto en la resistencia final del enlace
20 químico. Cuando se utiliza el catalizador formulado de la
manera indicada, se produce la reacción química combinando
una gran resistencia a cortos tiempos de fraguado con un
excelente fraguado en toda la masa.

25 (Con el término "fraguado en toda la masa" se
describen las características de fraguado en la superficie
del molde con el tiempo, en comparación con el centro del
molde, ya que parece que algunas mezclas de resina/catali-
zador fraguan en la superficie debido a la presencia de
aire mientras que el centro del molde permanece blando).
30 En los métodos de la técnica anterior de ciclos rápidos de

1
5
10
15
20
25
30

producción utilizando resinas fenólicas de fraguado en frío han surgido dificultades debido a la necesidad de revestir con pintura dentro de unos pocos minutos después del fraguado debido al problema del reblandecimiento del molde antes descrito. Sin embargo, debido a que la reacción química de entrecruzamiento, aunque haya sido iniciada y comunique a los machos y moldes una resistencia suficiente para ser movidos, puede no ser completada durante 8 horas como mínimo o más, incluso al cabo de 2 horas el molde de arena puede ser suficientemente resistente para utilizarlo en la fundición. Por lo tanto, cuando se reviste el molde con una pintura a base de alcohol antes de que el fraguado sea completo, se produce "reblandecimiento del molde" o penetración de defectos metálicos; sin embargo, este problema es eliminado utilizando la pintura y el disolvente especialmente formulados de esta invención;

(d) mezclar un polvo refractario con un agente suspensor, una resina fenólica en solución en alcohol metílico y un disolvente hidrocarbonado para formar una pasta que después se diluye con un disolvente hidrocarbonado hasta la densidad adecuada para su aplicación por pulverización o a brocha y

(e) aplicar la pintura a la masa sólida obtenida en (c) y quemar la pintura para expulsar el disolvente y producir la polimerización de la resina fenólica para formar un revestimiento sobre la masa sólida anterior.

La viscosidad de la pintura es de 40-50° Baumé.

Las partículas refractarias de la pintura se cubren con la resina termoendurecible durante la operación de mezclado. Cuando el vehículo disolvente se quema, la re-

1 sina es endurecida y el calor produce la combinación de la
pintura refractaria con el molde. Las partículas de pintura
refractaria también se unen entre sí durante este proceso,
5 formando una capa inerte impermeable a la penetración de
los metales.

Los catalizadores de esta invención han sido eva-
luados en la fabricación de moldes y machos, utilizando una
resina fenólica RED-SET, tres tipos de arenas: tipo ATEF,
10 Arija y Echave y dos catalizadores diferentes, de acuerdo
con esta invención: UF/PF 550 y UF/PF 200. Los resultados
de estas evaluaciones se encuentran en los gráficos que
acompañan a esta memoria.

15 Las arenas utilizadas para el estudio presentan
las siguientes características:

| <u>Referencia</u> | <u>AFS</u> |
|-------------------|------------|
| Tipo ATEF | 59,6 |
| Echave | 50/55 |
| Arija | 50/55 |

25 La confección de las probetas de ensayo se realizó
utilizando una mezcla constituida por 2000 g de arena base,
1,5 % de resina y 25 y 30 % respecto de la resina de cada
30 catalizador.

1 Se utilizó un malaxador rápido Kenwood con los siguientes ciclos:

- arena + catalizador: 1 minuto

- anterior + resina : 1 minuto.

5 Las probetas se confeccionaron con atacador (10 golpes) y bloques de Dietert-AFS.

Para cada tiempo de ensayo se confeccionó un mínimo de tres probetas.

10 La temperatura de la mezcla, medida con termómetro, oscila entre 18°C y 21°C.

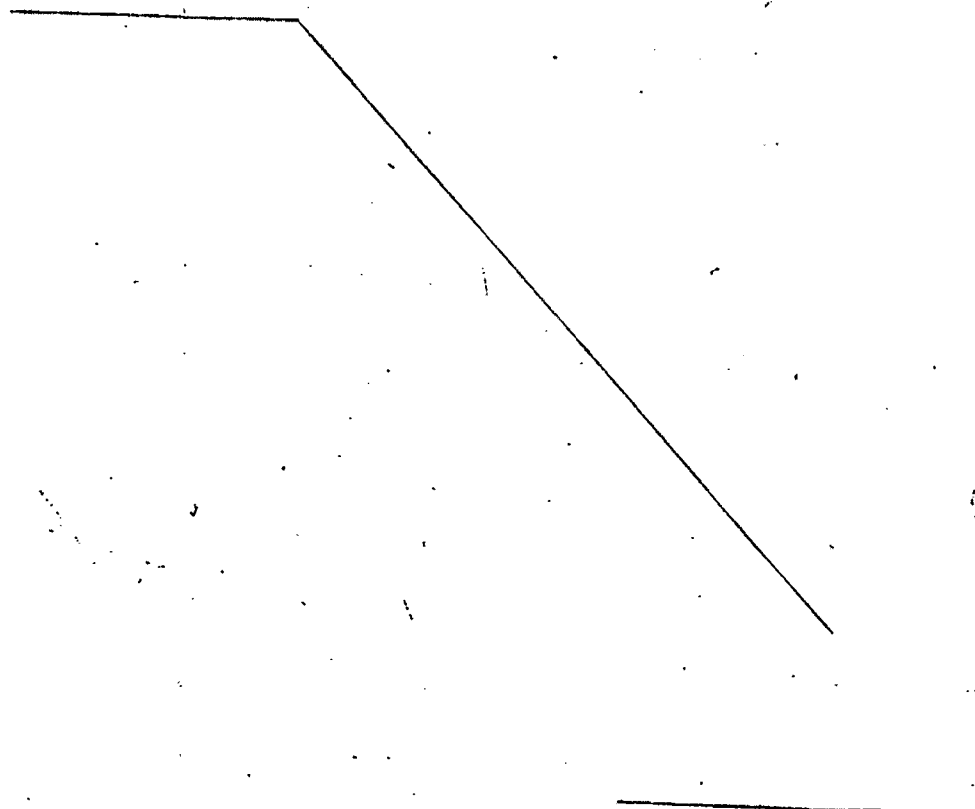
Los valores obtenidos se indican en los gráficos adjuntos, tomando las medias aritméticas para cada tiempo de ensayo:

15

20

25

30



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

REIVINDICACIONES

5 1.- Un procedimiento para la manufactura de moldes y
machos, con fraguado a la temperatura ambiente, que compren
de las siguientes operaciones:

a) hacer reaccionar fenol y formaldehído en condicio
nes controladas de condensación, para obtener una resina lí
quida;

10 b) hacer reaccionar entre 20 y 40°C una mezcla de áci
do xilensulfónico, ácido sulfúrico y agua, después de enfriar
a 25°C aproximadamente y agregar metanol a la mezcla de reac
ción para producir un complejo catalítico;

15 c) agregar sobre arena el catalizador obtenido en la
etapa b) y agitar hasta que cada grano de arena individual
queda recubierto por el catalizador; entonces agragar la re
sina obtenida en la etapa a) y continuar mezclando hasta que
cada grano de arena queda recubierto de resina y a continua
20 ción introducir la mezcla en un molde donde tiene lugar la
reacción de polimerización de la resina para formar una masa
sólida;

25 d) mezclar un polvo refractario con un agente suspen
sor, una resina fenólica en solución en alcohol metílico y
un disolvente hidrocarbonado para formar una pasta que des
pués se diluye con un disolvente hidrocarbonado hasta la den
sidad adecuada para su aplicación por pulverización o a bro
cha y

30 e) aplicar la pintura a la masa sólida obtenida en c)
y quemar la pintura para expulsar el disolvente y producir
la polimerización de la resina fenólica para formar un re-

1 vestimiento sobre la masa sólida anterior.

2.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, en cu
ya etapa b) se emplea de 60 a 88% de ácido xilensulfónico,
de 5 a 18% de ácido sulfúrico concentrado, de 5,5 a 15% de me
5 tanol y de 1,5 a 15% de agua.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde
el polvo refractario de la etapa d) está seleccionado entre
el grupo formado por flor de circonio, carbono (coque molido
y moloquita-oliveno.

10 4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en cu
ya etapa d) se emplea 93% en peso de polvo refractario, 0,1-
0,2% de agente suspensor, 5% de resina fenólica en solución
en alcohol metílico y 2% de disolvente hidrocarbonado.

15 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde
la proporción de resina es de 0,25 a 10% del peso de la are-
na y la proporción del catalizador es del 20 al 60% del peso
de la resina.

20 6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde
el disolvente hidrocarbonado de la etapa d) esta constituido
por 57,8 a 88,3% en peso de parafinas, 11,7 a 31,9% en peso
de naftenos, 0,05 a 12,0% en peso de aromáticos, 0,005 a
0,13% en peso de benceno y 0,005 a 1,1% en peso de tolueno.

25 7.- Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PRO
CEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE MOLDES Y MACHOS, CON FRA-
GUADO A TEMPERATURA AMBIENTE.

1

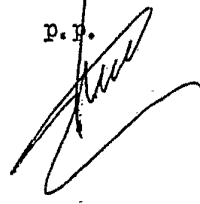
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de diez y seis páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 22 Noviembre 1.977

BERNARDO UNGRÍA

P. P.



10

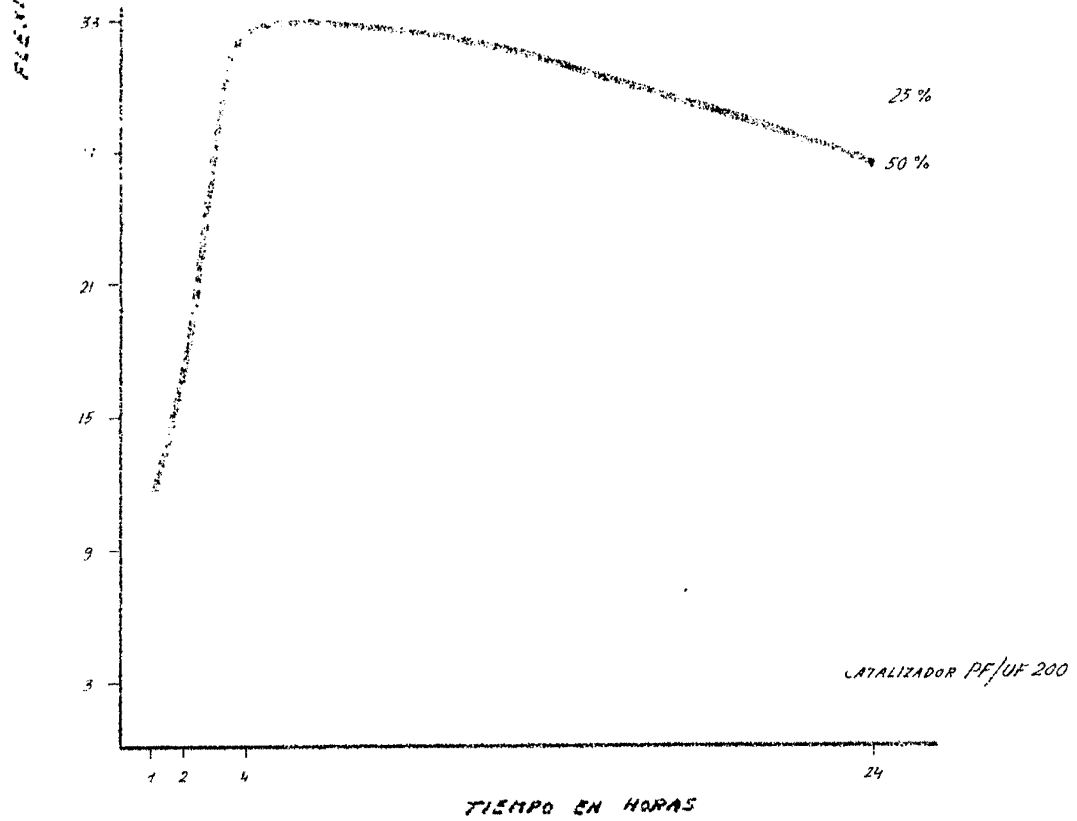
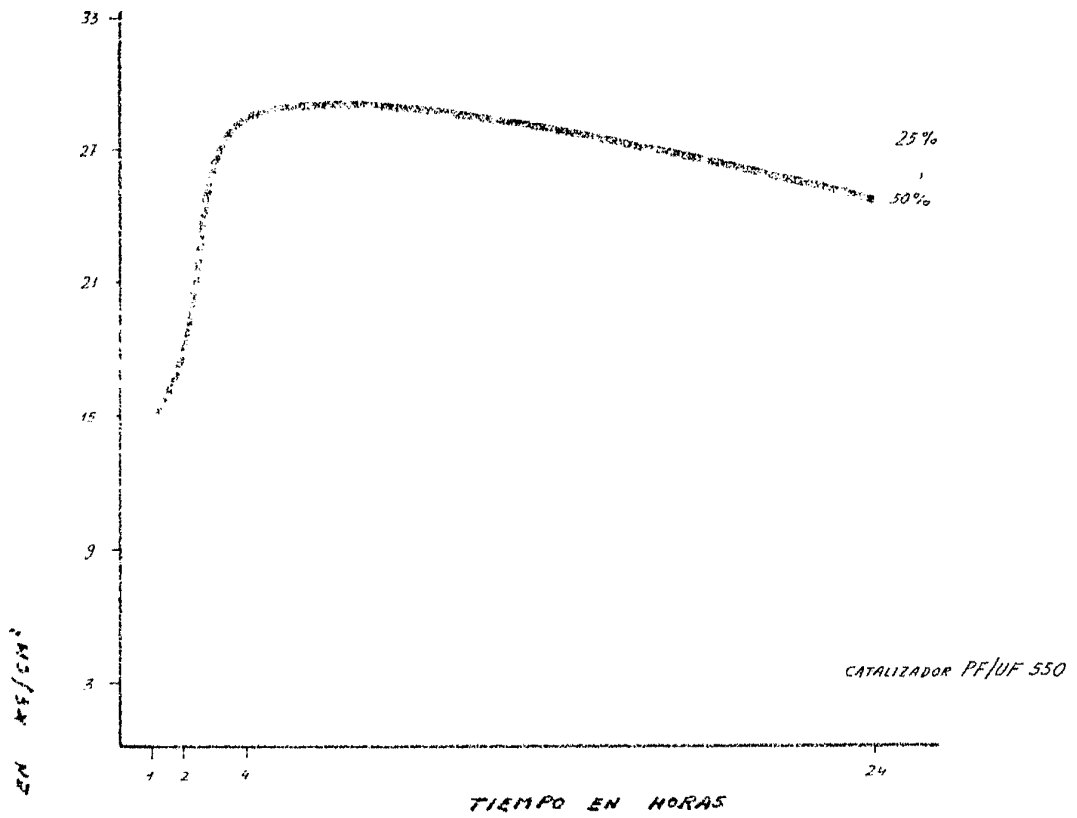
15

20

25

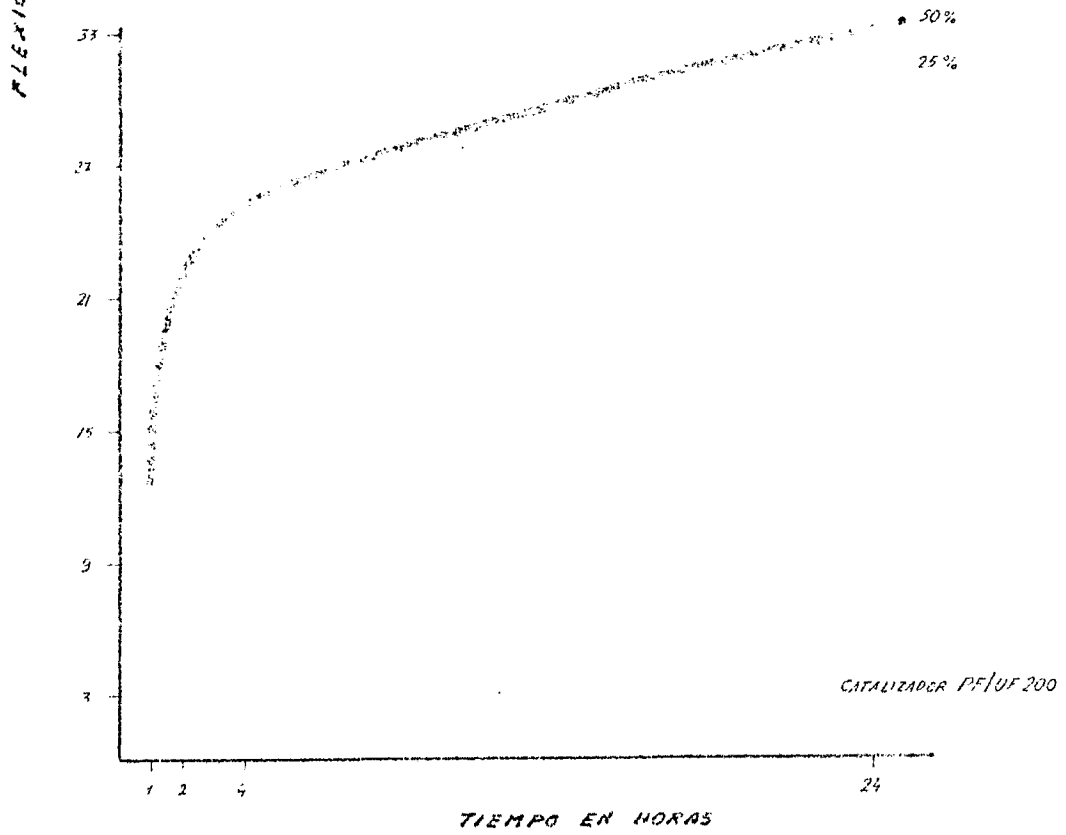
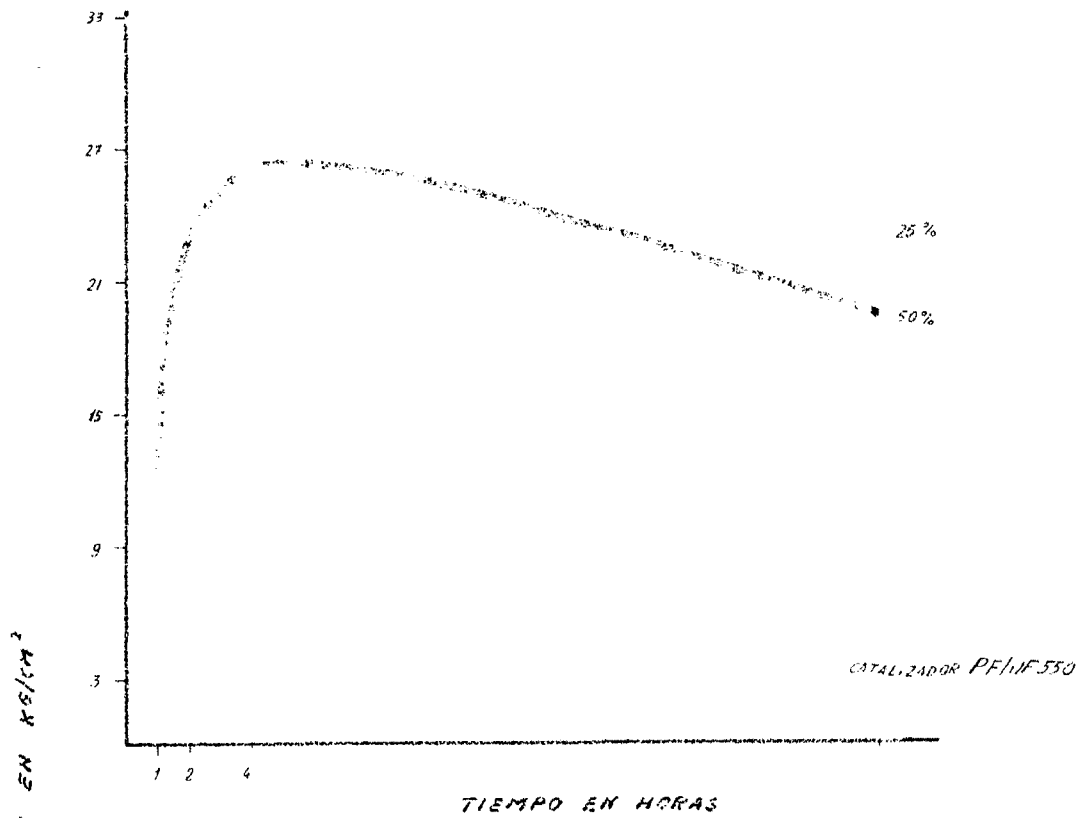
30

ARENA ECHAVE



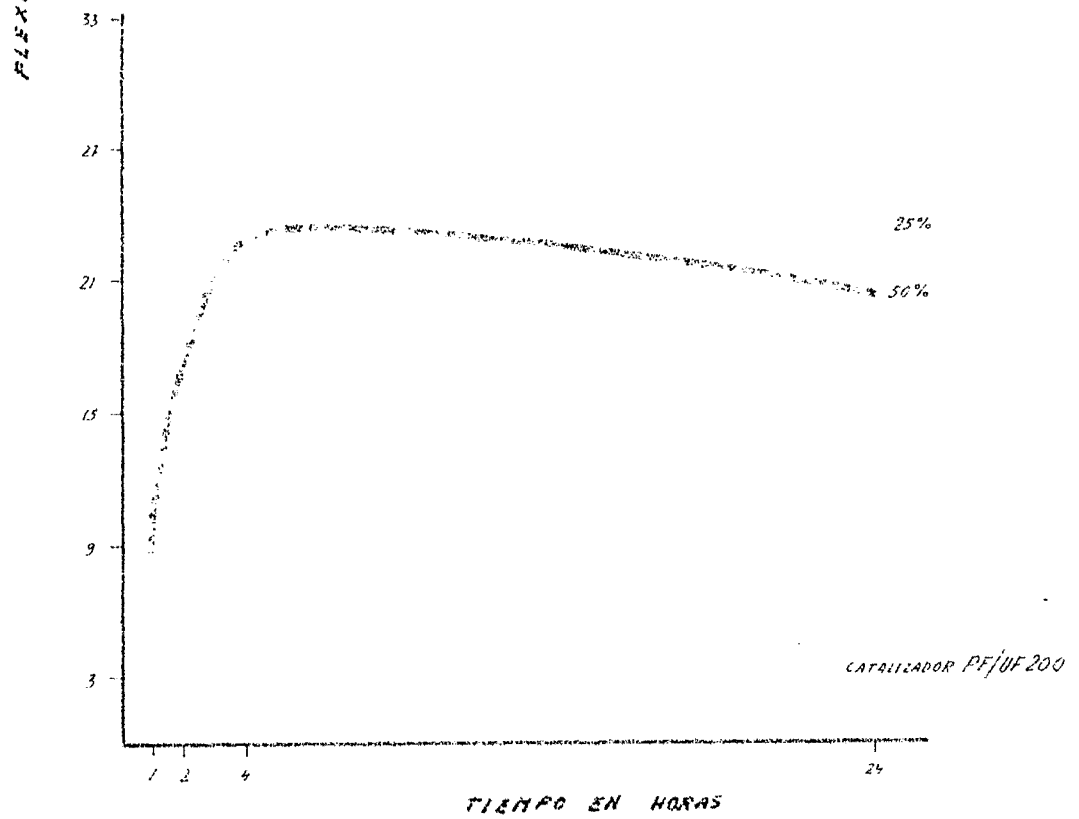
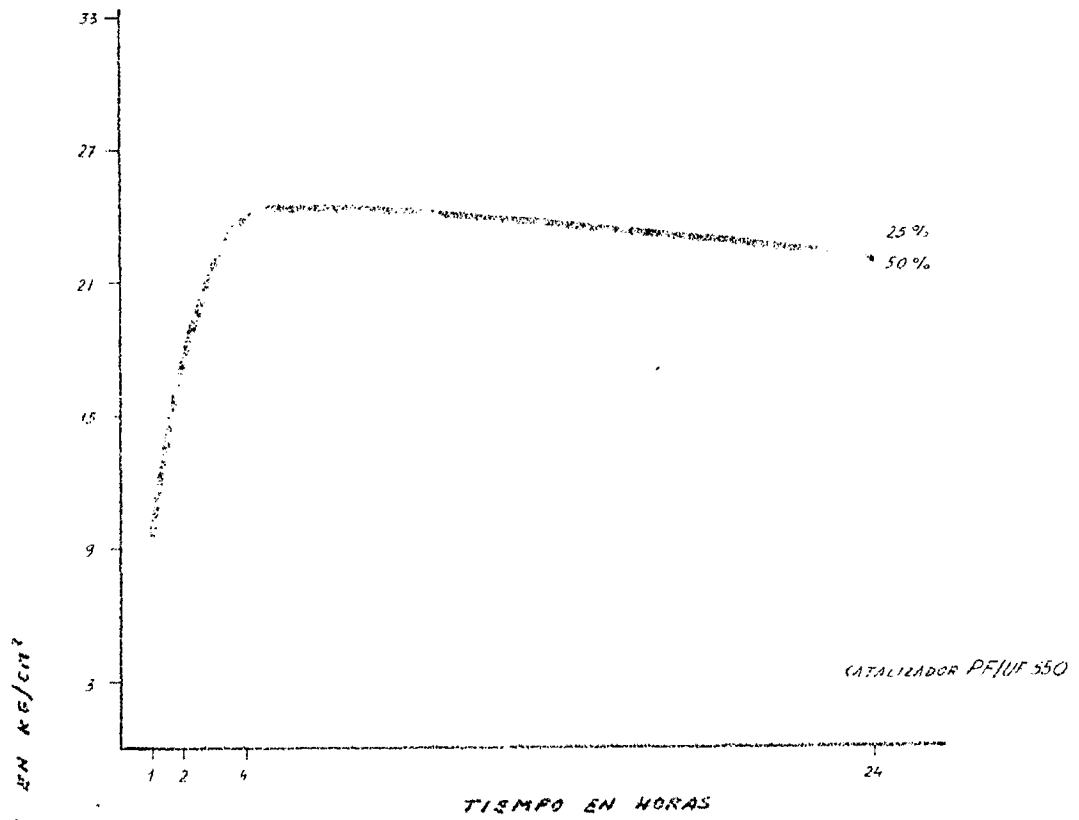
POOR
QUALITY

ARENA A.T.E.F.



**POOR
QUALITY**

ARENA ARIJA



POOR
QUALITY