

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

PATENTE DE INVENCION

19 ES 21 22	NUMERO 471.856	10 A1
	FECHA DE PRESENTACION 19.7.78	

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 806.661	32 FECHA 15.6.77	33 PAIS EE.UU.
---	---------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B22C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "METODO PARA PREPARAR ARTICULOS COMPUESTOS TALES COMO, POR EJEMPLO, MOLDES DE ARENA PARA FUNDICION"
--

71 SOLICITANTE (S) THE QUAKER OATS COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 617 West Main Street, Barrington, Illinois 60010, Estados Unidos de América
--

72 INVENTOR (ES) Hugh C. Anderson

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 69.450)
--

1 La presente invención se refiere a la composición y curado de resinas de furano-formaldehido con resinas resol fenólicas, bajo condiciones ácidas, y se refiere a la aplicación de este método a la formación de formas de arena para fundición.

5 La presente invención proporciona una composición que comprende una mezcla líquida de una resina líquida de furano-formaldehido, formada por polimerización ácida de una mezcla de furano-formaldehido en la que se mantiene un exceso de furano, y una resina resol fenólica líquida.

10 La presente invención proporciona también un método para curar una resina de furano-formaldehido producida por condensación ácida de furano y formaldehido bajo condiciones tales que se mantiene en todo momento un exceso de furano, el cual método comprende las etapas de:

15 mezclar dicha resina de furano-formaldehido con una resina resol de fenol, en cantidad suficiente para proporcionar de 5 por ciento a 50 por ciento de resol, basado en el peso de la mezcla resultante, y poner dicha mezcla en contacto con un ácido fuerte.

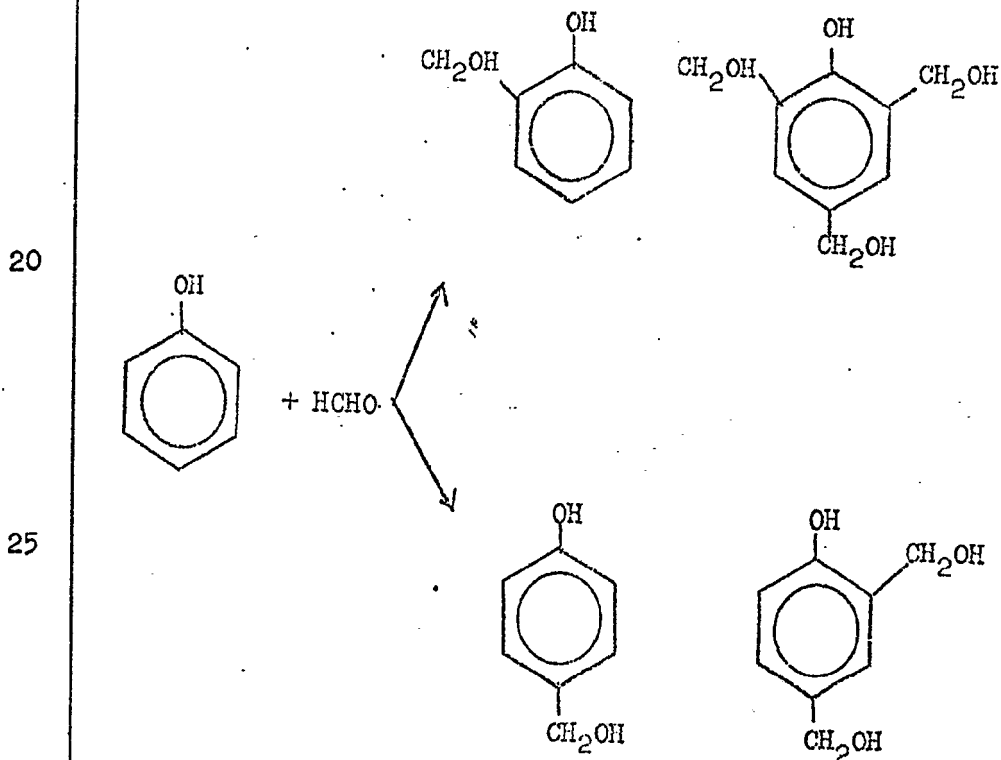
20 La presente invención proporciona además un método para preparar artículos compuestos, donde se da a un material sólido, tal como fibra de vidrio o arena, la forma de un artículo sólido adherido por resina, que comprende

25 de las etapas de: formar un adhesivo mezclando una resina resol fenólica líquida y una resina líquida de furano-formaldehido producida por condensación ácida de furano-formaldehido bajo condiciones en las que se mantiene un exceso de furano; mezclar dicho adhesivo con un material sólido

1 do catalizado por ácido, usando dicho adhesivo en cantida
 des entre 0,5 y 4 por ciento en peso; dar forma a la re-
 sultante mezcla de adhesivo-material sólido catalizado, y
 permitir que la masa con forma resultante permanezca en
 dicha forma durante un periodo de tiempo suficiente para
 5 que endurezca el adhesivo.

Las reacciones de fenol con formaldehído son
 bien conocidas en la técnica. Básicamente hay dos tipos
 de resinas fenólicas, los resoles y los novolacs, forma-
 dos respectivamente por catalizadores básicos y ácidos.
 10 Cuando la reacción de fenol-formaldehído se cataliza con
 una base, y la mezcla contiene una o más de una mol de for-
 maldehído por mol de fenol, el resultado es una resina de
 una etapa llamada un resol. Esta reacción se puede resu-
 mir por las siguientes ecuaciones:

15



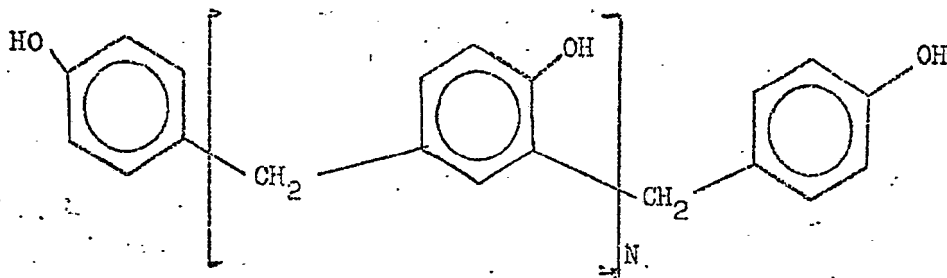
20

25

30

1 Tales mezclas de alcoholes fenólicos son amplia-
mente conocidas y usadas, y se denominan "resoles". Por
más calentamiento, estos alcoholes, los "resoles", tien-
den a polimerizarse formando una resina fenólica.

5 Por otra parte, el resultado de una reacción,
catalizada por ácido, de menos de una mol de aldehído por
mol de fenol, es una resina "novolac" de la siguiente fór-
mula:

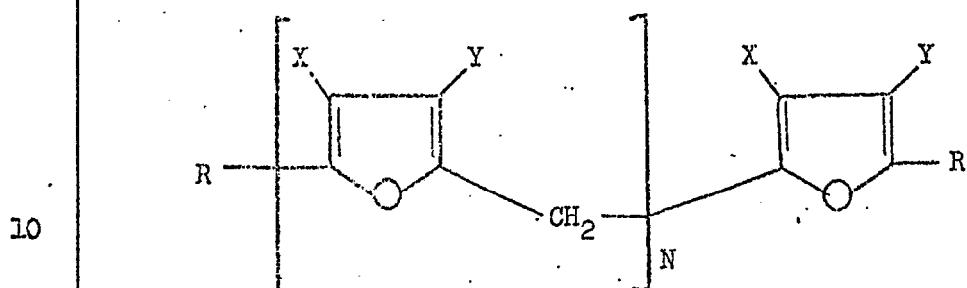


donde la resina es una mezcla de tales moléculas, y don-
de, en las respectivas moléculas, N es cero o un entero.
El curado de las resinas novolac se efectúa usualmente por
reacción de las resinas con hexametilentetramina. Sin em-
20 bargo, se pueden usar resoles para reticular novolacs.

El uso de alcohol furfurílico como policondensa-
do para tanto resoles como novolacs es bien conocido, se-
gún se ilustra por la patente de los EE.UU. 3.312.650, ex-
pedida a Arthur Case y Royden Rinker, y patente de los
25 EE.UU. 3.299.167, expedida a Paul D. Knowlson y Elliot W.
Simpson.

30 Sin embargo, la presente invención se refiere
al curado de resinas de furano-formaldehído con resoles
bajo condiciones ácidas. El término "resina de furano-

1 -formaldehído" aquí mencionado son aquellas que se pueden
formar, por ejemplo, por reacción de un furano no susti-
tuído en alfa, tal como el propio furano, con formaldehi-
do, según se expone en la patente de los EE.UU. 4.017.461,
expedida el 12 de abril de 1977 a Andrew P. Dunlop y Rudy
5 F. Macander. Tienen la siguiente estructura química:



15 donde X e Y pueden ser iguales o diferentes, y comprenden
hidrógeno, halógeno, alcohol, fenol, fenol sustituido
con alcohol, fenol sustituido con halógeno, hidroxial-
cohol, carboxialcohol, donde los sustituyentes alcohilo
tienen de uno a 10 carbonos, y donde R y R' comprenden
20 hidrógeno o hidroximetilo. Cuando se usa un exceso muy
grande de furano, y una vez completada la reacción del
formaldehído disponible en la reacción de Dunlop-Macander
antes mencionada, R y R' son predominantemente hidró-
25 geno, y donde N es un entero, al menos uno. Cuando solo
se usa un ligero exceso de furano en la reacción de Dun-
lop-Macander, R y R' comprenderán mayores cantidades de
hidroximetilo terminales en la resina. Tales resinas tie-
nen viscosidades comprendidas entre aproximadamente 50
cps y más de 100.000 cps al aumentar el valor de N, y
típicamente al aumentar los niveles de hidroximetilo.
30 Las resinas son mezclas de moléculas que tienen diferen-

1 tes valores de N. Se ha descubierto que según la presente
invención estas resinas se acoplan con resinas fenólicas
del tipo resol, bajo condiciones de catálisis ácida. En-
tre los ácidos útiles como catalizadores según la presen-
te invención se incluye cualquier ácido fuerte. Sin embar-
5 go, los ácidos sulfónicos aromáticos son los más preferi-
dos para uso como catalizador según la presente invención.

Las mezclas líquidas de reacción de catalizador
resol-resina de furano-formaldehido según la presente in-
vención son útiles como adhesivos líquidos endurecibles,
10 para uso con fibras de vidrio, arena de fundición, etc,
en la manufactura de artículos compuestos, por ejemplo.
Cuando se adhiere arena o fibra de vidrio con las mezclas
líquidas de reacción de resol-resina de furano-formaldehi-
do, según la presente invención, se prefiere incluir un
15 silano como ingrediente de la mezcla adhesiva.

Los silanos útiles según la presente invención
pueden ser cualquier compuesto de organosilicio menciona-
do en la patente de los EE.UU. 3.737.430, de Brown y otros.
Además, otros ejemplos incluyen los siguientes:

20 gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano
N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxisilano
beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano
gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano
gamma-aminopropiltrifenoxisilano
25 gamma-aminopropiltribenzoxisilano
gamma-aminopropiltrifurfuroxisilano
gamma-aminopropiltri(o-clorofenoxi)silano
gamma-aminopropiltri(p-clorofenoxi)silano, y
30 gamma-aminopropiltri(tetrahidrofurfuroxi)silano

- 1 [2-(gamma-trietoxisililpropilamino)etilamino]-3-
-propionato de metilo en metanol
amino-organosilano modificado
ureido-silano
mercaptoetiltrietoxisilano
- 5 cloropropiltrimetoxisilano
viniltriclorosilano
viniltrietoxisilano
viniltrimetoxisilano
gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano
- 10 gamma-metacriloxipropiltri(2-metoxietoxi)silano
viniltriacetoxisilano
gamma-aminopropiltrietoxisilano

15 La lista de promotores de adhesión para artícu-
los compuestos disponibles comercialmente y reconocidos
se va alargando a medida que continúa más investigación
y desarrollo, y se espera que cualquier promotor de adhe-
sión disponible en el comercio se puede utilizar ventajo-
samente como ingrediente con el sistema adhesivo de resol-
-furano-formaldehído según la presente invención.

20 Se considera que cualquier resina fenólica del
tipo resol es útil según la presente invención. Los pre-
sentes autores han decidido describir el uso de varios
resoles disponibles comercialmente, con el fin de ilus-
trar la invención y con el fin de establecer el que actual-
25 mente se considera mejor modo.

30 También se considera que la resina líquida que
resulta de no completar la reacción de acoplamiento es
útil como adhesivo para producir formas de arena para fun-
dición. Los ejemplos que siguen también ilustrarán este

1 - uso considerado.

En los ejemplos siguientes todas las partes se expresan en partes en peso, todas las temperaturas se expresan en grados centígrados, y todos los tantos por ciento se expresan en tanto por ciento en peso basado en 100 partes en peso del material a que se esté haciendo mención.

Ejemplo 1

Con este ejemplo se pretende ilustrar la reacción de la resina de furano-formaldehído con un resol fenólico sin cocción, disponible comercialmente. La resina de furano se preparó por reacción de furano y formaldehído en proporción molar 4:1, en presencia de ácido oxálico calentado a 100°C durante dos horas. Este modo de preparación está de acuerdo con el método esquematizado en la patente de Dunlop-Macander antes mencionada. La resina de furano-formaldehído resultante tenía una viscosidad de aproximadamente 100 cps a temperatura ambiente. Se mezclaron un resol disponible comercialmente, IMC Self-Set 130 (marca registrada de IMC Foundry Products)(22,5 partes) y la resina de furano-formaldehído antes mencionada (7,5 partes). El IMC Self-Set 130 es un resol fenólico sin cocción que contiene 15,6 por ciento de fenol libre, 15,4 por ciento de agua, y que tiene una viscosidad de 210 cps. A esta mezcla se añadieron 2,4 partes de solución de ácido bencenosulfónico al 75 por ciento. En tres minutos la solución polimerizó exotérmicamente a un sólido duro.

1

Ejemplo 2

El objeto de este ejemplo es ilustrar otra variación de concentraciones útiles de ingredientes, según la presente invención. Se mezclaron IMC Self-Set 130 (7,5 partes) y la resina de furano-formaldehído producida según el Ejemplo 1 (22,5 gramos). A esta mezcla se añadieron 2,4 gramos de ácido bencenosulfónico al 75%. En seis minutos la solución polimerizó exotérmicamente a un sólido duro.

5

10

Ejemplo 3

Se usa este ejemplo para ilustrar el uso considerado de un material resinoso líquido preparado según la presente invención, tal como se esquematiza en el método del Ejemplo 1, como adhesivo para fundición, en la preparación de una forma endurecida para fundición. Las resistencias a la tracción a diversos niveles de humedad, y la vida en mesa de trabajo se midieron usando diversas proporciones entre adhesivo fenólico sin cocción (resoles) y resina de furano-formaldehído. Los resultados se tabulan en la tabla I.

15

20

Se mezclaron arena de fundición (3000 partes), ácido toluensulfónico (solución al 65% en agua, 30 por ciento basado en el peso del adhesivo) por amasado, para conseguir una distribución uniforme del ácido en la arena.

25

El adhesivo, consistente en una mezcla de resina de furano-formaldehído preparada según el método descrito en el Ejemplo 1, y el adhesivo fenólico sin cocción identificado como IMC Self-Set 130, mencionado en el Ejem

30

1 - plo 1, se prepara usando diversas proporciones expuestas
en la Tabla I. En cada ensayo se añade como promotor de
adherencia, salvo cuando se indica otra cosa en la Tabla
I, 0,15 por ciento de silano All60 (marca registrada de
5 Union Carbide Corporation), un ureidosilano (50 por cien-
to en metanol), basado en el peso del adhesivo.

Luego se mezcla el adhesivo con la mezcla de
ácido catalizador-arena, y en el punto en que el adhesi-
vo está uniformemente distribuido en la mezcla de arena
se somete la mezcla resultante a una determinación de vi-
10 da en mesa de trabajo. Simultáneamente se preparan galle-
tas de probeta para ensayo de tracción (sección recta
25,4 mm). La vida en mesa de trabajo se determina usando
un pistón de arena Dietert. La vida en mesa de trabajo
se determina arbitrariamente como el tiempo al que el nú-
15 mero de acciones de pistón requerido para alcanzar el vo-
lumen previamente fijado es el doble del número de accio-
nes de pistón inicialmente requerido para alcanzar ese
volumen. Las resistencias a la tracción se realizan tras
almacenamiento durante la noche bajo las humedades rela-
20 tivas indicadas que se exponen en la tabla. El número de
resistencia a la tracción, según se expone en la Tabla I,
representa una media de 24 determinaciones en cada caso.

Los resultados de estos ensayos, según se in-
dica en la Tabla I, muestran que aunque esta resina Dun-
25 lop-Macander concreta no cura fácilmente en presencia de
ácido, se obtuvieron resistencias a la tracción utiliza-
bles en cada una de las diversas experiencias que eran
según la presente invención, a humedades relativas tanto
30 ambiente como alta. Se observa que el ensayo 1-1 no es

1 según la presente invención, pero que el ensayo 1-2, ensa-
 yo 1-3 y ensayo 1-4 son según la presente invención.

5

10

15

20

25

30

TABLA I

Resina de furano-formaldehido Self-Set 130*

Ensayo nº	Proporción en peso resol/resina	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)		Vida en mesa de trabajo (min)
		H.R. 68%	H.R. 80%	
3-1	0/100	0	0	124
3-2	25/75	12,8	8,5	38
3-3	50/50 (sin silano)	12,8	5,4	22
3-4	50/50	19,3	15,4	24

* 1,5 por ciento de adhesivo en arena

TABLA II
Resina Chem-Set 700-P*

Proporción 700-P/resina de furano	20/30	30/70	40/60	50/50	70/30
Vida en mesa de trabajo (min)	50	40	31	33	30
Resistencia a la tracción a H.R.					
56-68% (kg/cm ²)	10,6	18,3	23,2	26,4	21,5
Resistencia a la tracción a H.R.					
83% (kg/cm ²)	5,6	14,4	18,0	20,4	15,5

*1,5 por ciento de adhesivo en arena

1

Ejemplo 5

Con este ejemplo se pretende mostrar los resultados de variar las concentraciones de resina de furano-formaldehido preparada según el método expuesto en el Ejemplo 1, respecto a otra resina resol-fenólica. De nuevo, se usó el método tal como se esquematiza en el Ejemplo 2; sin embargo, en este caso la resina resol-fenólica fué Chem-Rez 480 (marca registrada de Ashland Chemical Company). Se dice que el Chem-Rez 480 contiene 4,5 por ciento de fenol libre, 15,4 por ciento de agua, y tiene una viscosidad de 530 cps a temperatura ambiente.

5

10

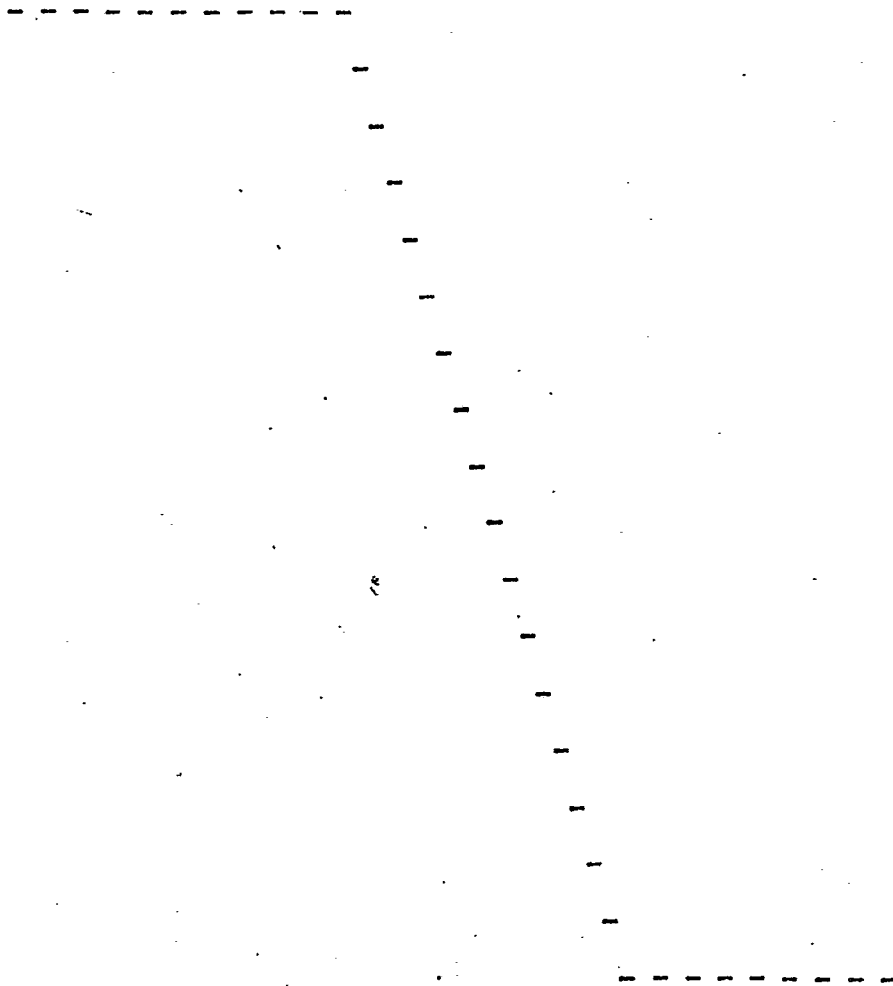
15

20

25

30

20048



1
5
10
15
20
25
30

TABLA III
Adhesivo Ashland 480/resina *

Proporción de adhesivo en Ashland	90/10	20/80	30/70	40/60	50/50	70/30
480/resina de furano	60	33	23	12	15	14
Vida en mesa de trabajo (min)	6,7	13,7	15,1	21,8	22,9	18,3
Resistencia a la tracción a H.R.	2,1	7,0	12,3	17,3	18,3	17,6
42-64% (kg/cm ²)						
Resistencia a la tracción a H.R.						
86% (kg/cm ²)						

* 1,5 por ciento de adhesivo en arona

1

Por la discusión general que antecede, y los ejemplos específicos que comprenden el mejor modo de llevar a la práctica la invención que se considera en este momento, es evidente que las resinas de furano-formaldehído, incluyendo aquellas que no curan fácilmente bajo condiciones ácidas, curan fácilmente, desde luego, en presencia de resinas resol de fenol en presencia de un catalizador ácido. También es evidente que el método según la presente invención proporciona un procedimiento útil para producir artículos compuestos tales como, por ejemplo, artículos de vidrio y arena adheridos con resina, incluyendo formas de arena para fundición, por ejemplo.

5

10

15

20

25

30

20048

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

1ª.- Método para preparar artículos compuestos tales como, por ejemplo, moldes de arena para fundición, en el que se da a un material sólido, tal como fibra de vidrio o arena, la forma de un artículo sólido con resina como adhesivo, que comprende las etapas de: formar un adhesivo mezclando una resina resol-fenólica líquida y una resina de furano-formaldehído líquida producida por condensación ácida de furano-formaldehído, bajo condiciones en las que se mantiene un exceso de furano; mezclar dicho adhesivo con un material sólido catalizado con ácido, siendo usado dicho adhesivo en cantidades entre 0,5 y 4 por ciento en peso; dar forma a la mezcla resultante de adhesivo-material sólido catalizado; y permitir que la resultante masa con forma permanezca en dicha forma durante un periodo de tiempo suficiente para que el adhesivo endurezca.

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, que comprende añadir un silano a dicho adhesivo, antes de la mezcla de dicho adhesivo con el material sólido catalizado con ácido.

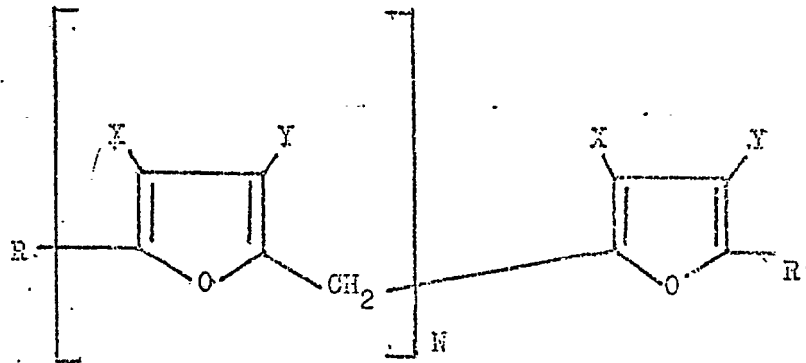
30

22039

3ª.- Método según la reivindicación 1ª ó 2ª,

1 donde dicha resina de furano-formaldehído líquida tiene
la siguiente estructura química:

5



10 donde X e Y pueden ser iguales o diferentes, y comprenden
hidrógeno, halógeno, alcohol, fenol, fenol sustituido con
alcohol, fenol sustituido con halógeno, hidroxialcohol,
15 carboxialcohol, donde los sustituyentes alcohol tienen
de 1 a 10 carbonos, donde R y R' comprenden hidrógeno o
hidroximetilo, y donde N es igual a por lo menos uno.

4^a.- Método para preparar artículos compues-
tos tales como, por ejemplo, moldes de arena para fundi-
ción.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26. MAR 1979

P.A.

25

Fernando de Elizaburu

Per Fody.