



ESPAÑA

19 ES

11

21

22

NUMERO	476.086
FECHA DE PRESENTACION	18-12-78

10 A1

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

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
862.131	19-12-77	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09J	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION ADHESIVA QUE CON TIENE POLIOL E ISOCIANATO"

71 SOLICITANTE (S)	(Case No. 3197)
CPC INTERNATIONAL INC.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
International Plaza, Englewood Cliffs, Nueva Jersey 07632, Estados Unidos de América.

72 INVENTOR (ES)
Tony Henry Chang

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE	(P.- 70.213)
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

La presente invención se refiere a composiciones adhesivas o aglutinantes, composiciones moldeables que las comprenden, y material agregado, núcleos o moldes hechos con ellas, e incluyendo un procedimiento para prepararlas. Más en particular, la invención se refiere a composiciones adhesivas para fundición, composiciones moldeables que las comprenden, y material agregado y núcleos o moldes para fundición hechos con ellas, incluyendo un procedimiento para su manufactura.

Fundamentos de la invención

Son conocidos los adhesivos o sistemas adhesivos para núcleos y moldes para fundición. Generalmente, tales adhesivos deben poseer buena estabilidad térmica y dimensional para que den como resultado buenas piezas de colada de metal, de exactitud dimensional. Además, tales sistemas adhesivos deben tener tiempos de curado rápidos y presentar propiedades de curado uniformes. Así, el centro de núcleos o moldes hechos con ellos deben estar igual de bien curados y ser igual de fuertes que sus superficies, para minimizar roturas y alabeos.

Generalmente, en la técnica de fundición, los núcleos o moldes para hacer piezas de colada de metal se preparan normalmente a partir de una mezcla de un material agregado, tal como arena, y una cantidad adhesiva de un adhesivo o sistema adhesivo. Típicamente, tras haber mezclado el material agregado y el adhesivo, la mezcla resultante se apisona, sopla o se le da forma de otra manera, en la forma o pauta deseada, y luego se cura usando catalizadores y/o calor, a un estado curado sólido duro.

Aunque muchos de los adhesivos o sistemas adhe-

Sivos conocidos preparados con material agregado, tal como arena, y una cantidad adhesiva de un adhesivo, tal como un material polimerizable o curable, poseen las propiedades requeridas antes mencionadas, son deficientes de una manera u otra. Por ejemplo, muchos sistemas requieren que el curado y endurecimiento se efectúen en una cámara de gasificación o en una pauta de retención, mientras se someten a calor y durante periodos de tiempo relativamente extensos, tal como se expone en las patentes de los EE.UU. 3.145.438 y 3.121.368. Por otra parte, algunos sistemas adhesivos no requieren gasificación ni calentamiento para provocar el curado y endurecimiento. Tales sistemas se conocen como adhesivos sin cocción. Por ejemplo, las patentes de los EE.UU. 3.499.861 y 3.686.106 exponen sistemas de poliuretano que son útiles como adhesivos sin cocción en la técnica de la fundición. Sin embargo, estos sistemas requieren periodos de tiempo de 75 a 210 minutos para efectuar un curado sustancialmente completo. Los periodos de curado relativamente largos que presentan estos sistemas no son deseables para muchas aplicaciones de adhesivo sin cocción. Por el contrario, en muchas aplicaciones de adhesivo sin cocción en la técnica de la fundición, es deseable tener un núcleo o molde curado en aproximadamente 1 minuto a 20 minutos después de que los componentes del adhesivo se mezclan con el material agregado. Además, el curado sustancialmente uniforme de los sistemas expuestos en las mencionadas patentes de la técnica anterior números 3.499.861 y 3.686.106, aunque es satisfactorio, depende primordialmente de la mezcla de los componentes y agregado del sistema, y, dado que el catalizador se añade como

1 componente separado, se ha de tener gran cuidado para ase-
gurar una distribución uniforme del mismo por todo el sis-
tema, /para obtener un curado sustancialmente completamente
5 uniforme del adhesivo, que permita la manufactura de nú-
cleos o moldes que estén igual de curados y sean igual de
fuertes en los centros que en sus superficies.

Aunque la elección de un sistema adhesivo puede
variar mucho, los sistemas de poliuretano aromático tales
como los expuestos en las patentes de los EE.UU. 3.499.861
10 y 3.686.126 han alcanzado un éxito limitado en la indus-
tria de la fundición, donde se pueden utilizar sistemas
sin cocción. Por otra parte, aunque los poliéter-poliol
alifáticos se han usado ampliamente en combinación con di-
y poliisocianatos, para producir espumas flexibles de po-
15 liuretano, y los poliols aromáticos se han usado amplia-
mente con tales isocianatos para producir espumas rígidas
de poliuretano, tales sistemas de poliuretano no han con-
seguido aceptación comercial en la industria de la fundi-
ción, como adhesivos para núcleos y moldes de arena. Esto
20 es especialmente así respecto a los poliuretanos a base de
poliéter-poliol alifático, debido a su estabilidad térmica
y dimensional relativamente pobre, y debido a que son ge-
neralmente de curado lento. Además, aunque los poliuretanos
a base de poliéter-poliol aromático presentan mejor esta-
25 bilidad térmica y dimensional, tales sistemas, como se ha
mencionado antes, aún presentan períodos de curado relati-
vamente largos.

Por tanto, hay una necesidad de sistemas adhesi-
vos de poliol sin cocción, de curado rápido, que se puedan
30 usar para proporcionar núcleos o moldes para fundición que

1 - presenten un curado sustancialmente uniforme, buena resistencia mecánica, y resistencia al alabeo, teniendo así como resultado la manufactura de buenas piezas de colada de metal, dimensionalmente exactas. La presente invención
5 cumple con esta necesidad.

Breve descripción de la invención

Según la presente invención se proporciona una composición adhesiva que comprende (A) un componente de polioli que comprende al menos un aminopolioli aromático terciario, (B) un componente de isocianato que tiene una
10 funcionalidad de dos o más, y (C) disolvente suficiente para reducir la viscosidad de la composición a menos de aproximadamente 1000, estando presente el aminopolioli aromático terciario en la composición en cantidad suficiente para proporcionar al menos la amina terciaria suficiente para catalizar de forma sustancialmente completa la reacción entre los componentes (A) y (B).
15

Además, según la invención, se proporciona una composición moldeable que comprende material agregado, tal como arena para fundición, y un adhesivo que comprende los componentes (A) y (B).
20

Además, según la invención, se proporcionan núcleos o moldes con forma para fundición, que comprenden arena para fundición y una cantidad adhesiva de una composición adhesiva que comprende el producto de reacción de (A) y (B), y un procedimiento para hacer tales núcleos o moldes, que comprende mezclar la arena para fundición y la composición adhesiva que comprende los componentes (A) y (B), continuar mezclando la mezcla resultante, y revestir la arena con la composición adhesiva, dar forma a la arena
25
30

1 revestida como núcleo o molde, y dejar que la arena revestida, con forma, cure y forme un núcleo o molde para fundición.

Descripción de las realizaciones preferidas

5 El componente (A), componente de poliol empleado en la práctica de la presente invención, puede variar mucho siempre que comprenda al menos un aminopoliol aromático terciario presente en el componente, para proporcionar la amina terciaria suficiente para catalizar de
10 forma sustancialmente completa la reacción entre los componentes (A) y (B). Además, en este aspecto, se ha de entender que la amina terciaria está presente en el aminopoliol aromático terciario como parte integrante del mismo. Por otra parte, en los adhesivos de la presente invención se pueden emplear mezclas de dos o más aminopoliolos
15 aromáticos terciarios, y en tales casos se pueden combinar en todas proporciones entre ellos, siempre que en tales mezclas de polioles esté presente una cantidad de amina terciaria integrante suficiente para catalizar de forma
20 sustancialmente completa la reacción entre los componentes (A) y (B).

Entre los ejemplos de polioles de que se dispone en el comercio, útiles en las composiciones adhesivas de la presente invención, se incluyen el Pluracol 434, un
25 aminopoliol aromático hecho por BASF Wyandotte Corp, que tiene un índice de hidroxilo de 390, una viscosidad Brookfield de aproximadamente 90.000 centipoises a 25°C, y un contenido de nitrógeno de 4,6 por ciento, y el Thanol
R-350-X, un aminotriol aromático terciario hecho por Je-
30 fferson Chemical Company, que tiene una viscosidad Brook-

1 field comprendida entre aproximadamente 12.000 y aproxima-
madamente 17.000 centipoises a 25°C, un índice de hidroxilo
comprendido entre aproximadamente 520 y aproximadamen-
te 540 mg KOH/g, y un contenido de nitrógeno de 3,9 por
5 ciento. Entre otros polioles útiles se incluyen los poli-
éter-polioles manufacturados por Union Carbide Corp., y
vendidos bajo la marca registrada de poliéter-polioles
NIAX (marca registrada de Union Carbide Corp.). Son ejem-
plos de tales materiales el BET-530, un aminopoliol aro-
mático que tiene una viscosidad de 14.000 centistokes a
10 25°C, una densidad relativa aparente de 1,100 a 25/20°C,
y un índice de hidroxilo de aproximadamente 530 mg KOH/g;
LA-700, un aminopoliol aromático que tiene una viscosidad
de 100.000 centistokes a aproximadamente 99°C, una densi-
dad relativa aparente de 1,041 a 25/20°C, y un índice de
15 hidroxilo de aproximadamente 700 mg KOH/g; y LA-475, un
aminopoliol aromático que tiene una viscosidad de 15.000
centistokes a 25°C, una densidad relativa aparente de
1,032 a 25/20°C, y un índice de hidroxilo de aproxima-
20 damente 475 mg KOH/g. Otro material útil que se puede em-
plear en los adhesivos de la presente invención, como ami-
nopoliol terciario, es la N,N-bis(2-hidroxiopropil)-anili-
na.

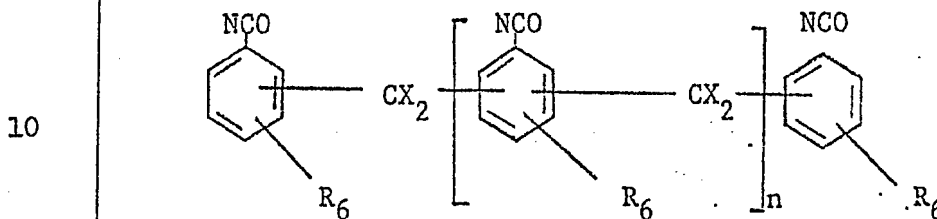
Además, se contempla igualmente según la presen-
25 te invención que el aminopoliol aromático, o mezclas del
mismo, se pueda reemplazar parcialmente por otros polio-
les, es decir, polioles aromáticos o polioles alifáticos
que no contengan el grupo amino terciario. Entre los ejem-
plos de polioles aromáticos útiles que no contienen gru-
pos amino terciario y 1,4-dimetilobenceno y 1,2-dimeti-

1 - lolbenceno, y ejemplos de polioles alifáticos útiles, se incluyen la glicerina, pentaeritrita, trimetilolpropano, sacarosa y derivados de polioxipropileno o polioxietileno de los mismos.

5 Además, los poliéster-polioles tales como URO-
ll, un poliol hecho por U.C.T., Inc., que tiene una fun-
cionalidad de aproximadamente 3, un índice de hidroxilo
comprendido entre aproximadamente 400 y aproximadamente
10 460 mg KOH/g, y una viscosidad Brookfield de aproxima-
damente 5300 centipoises a 25°C, y el aceite de ricino, tam-
bién se pueden usar como sustitutos parciales de los amino-
polioles aromáticos. Cuando se emplean tales polioles en
el componente (A), el aminopoliol aromático terciario es-
tá generalmente presente en el componente (A) en cantidad
15 de al menos aproximadamente 10% o más en peso, basado en
el peso total de componente (A).

 El componente (B), componente de isocianato que
se puede emplear en un adhesivo según la presente inven-
ción, también puede variar ampliamente y tiene una funcio-
20 nalidad de 2 o más. Son ejemplos de los isocianatos úti-
les los poliisocianatos orgánicos tales como 2,4-tolilendi-
isocianato, 2,6-tolilendiisocianato y mezclas de ellos,
y particularmente las mezclas crudas de ellos de que se
dispone en el comercio. Entre otros poliisocianatos típi-
25 cos se incluyen el metilen-bis(4-fenilisocianato), n-he-
xildiisocianato, 1,5-naftalenodiisocianato, 1,3-ciclopent-
tilendiisocianato, p-fenilendiisocianato, 2,4,6-tolilen-
triisocianato, 4,4',4"-trifenilmetanotriisocianato. Los
isocianatos superiores son proporcionados por los produc-
30 tos líquidos de reacción de (1) diisocianatos y (2) polio-

1 les o poliaminas y similares. Además, se pueden emplear
 isotiocianatos y mezclas de isocianatos. También se contem
 5 plan los muchos poliisocianatos impuros o crudos de que se
 dispone en el comercio. Son especialmente preferidos para
 uso en la invención los poliaril-poliisocianatos que tienen
 la fórmula general siguiente:



15 donde R se elige del grupo que consta de hidrógeno, cloro,
 bromo, grupos alcohilo que tienen 1 a 5 átomos de carbono,
 y grupos alcoxilo que tienen 1 a 5 átomos de carbono; X se
 elige del grupo que consta de hidrógeno, grupos alcohilo
 que tienen 1 a 10 átomos de carbono, y fenilo; y n tiene
 20 un valor medio de al menos aproximadamente 1, y en general
 aproximadamente 1 a aproximadamente 3. Un isocianato típi-
 co disponible en el comercio es el polimetilen-polifenil-
 isocianato, tal como el PAPI-135, vendido por Upjohn Co.,
 y que tiene una viscosidad Brookfield de aproximadamente
 25 177 centipoises a 25°C, y un equivalente de isocianato de
 134.

Según la presente invención, la proporción entre
 el componente (A), el componente de polioli, y el componen-
 te (B), componente de isocianato, en una composición o sig
 30 tema adhesivo, no es crítica y puede variar ampliamente.

1 Sin embargo, en la práctica, en general, se emplea una can-
tidad suficiente de cada componente, de manera que cuando
reaccionan entre ellos no quede exceso significativo de
5 cantidades sin reaccionar de ninguno de los componentes
cuando se completa la reacción. En este sentido la rela-
ción entre componente de polioliol y componente de poliiso-
cianato, en una composición adhesiva de la presente inven-
ción, es de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 4,0:1,
10 y preferiblemente es de aproximadamente 0,6:1 a aproxima-
damente 1,5:1. Aunque se prefiere que no haya exceso de
ninguno de los componentes presentes, se ha de entender
que ello es solo por razones económicas, y que las canti-
dades empleadas no son críticas.

15 Además, según la presente invención, ambos com-
ponentes (A) y (B) están generalmente disueltos en disol-
ventes adecuados, para proporcionar mezclas de componentes-
disolventes con la viscosidad deseable, para facilitar el
uso de las mismas, tal como en revestimiento de material
agregado con los componentes. Aunque la cantidad de un com-
20 ponente y disolvente para él no es crítica, normalmente una
solución del mismo en un disolvente debe tener, en la prác-
tica, una viscosidad que sea suficientemente baja para que
el material agregado, por ejemplo, pueda ser revestido fá-
cilmente con ella de manera sustancialmente uniforme. En
25 este sentido, la viscosidad Brookfield de las soluciones de
los componentes (A) y (B) en disolventes adecuados es me-
nor que aproximadamente 1.000 centipoises, y preferible-
mente menor que aproximadamente 250 centipoises.

30 Se ha de entender que al utilizar el adhesivo
de las composiciones de la presente invención con material

1 agregado, tal como, por ejemplo, arena para fundición, la
presencia de disolvente no se requiere en el caso de que
los componentes concretos de polioli e isocianato emplea-
dos en la composición adhesiva tengan una viscosidad sufi-
5 cientemente baja para que se puedan distribuir de forma
sustancialmente uniforme y homogénea sobre el material
agregado a revestir con los mismos. Por tanto, según un
aspecto de la presente invención, una composición moldea-
ble puede comprender sólo material agregado y componentes
10 (A) y (B), y análogamente una composición adhesiva según
la presente invención puede no requerir la presencia de
ningún disolvente, siempre que los componentes (A) y (B)
que la constituyan den como resultado una composición que
tenga una viscosidad menor de aproximadamente 1000. Así,
15 se ha de entender que "suficiente disolvente", tal como
aquí se emplea, comprende la ausencia de cualquier disol-
vente añadido, o simplemente la cantidad necesaria para
reducir la viscosidad de la composición a menos de apro-
ximadamente 1000. Por otra parte, en la práctica, el di-
20 solvente se emplea generalmente en un intervalo de apro-
ximadamente 5,0 por ciento a aproximadamente 60 por ciento
en peso, basado en el peso de los componentes individuales
(A) y (B), no siendo crítico el peso total de disolvente
empleado en la mezcla de (A) y (B), y estando por lo gene-
25 ral análogamente comprendido hasta aproximadamente 60,0
por ciento en peso, basado en el peso total de la compo-
sición adhesiva.

Además, aunque la elección de disolvente no es
crítica y se puede usar un disolvente común para ambos
30 componentes, los disolventes pueden diferir para cada com-

1 ponente, siempre que el disolvente empleado para cualquier
componente no sea reactivo, es decir, sea inerte, respecto
al otro componente. Son ejemplos de disolventes que se pue
den usar para ambos componentes (A) y (B) los hidrocarbu-
5 ros aromáticos, ésteres alifáticos o aromáticos, éteres y
cetonas tales como, por ejemplo, los disolventes: naftas
aromáticas pesadas, xilenos, tolueno, ftalato de dibutilo,
ftalato de diisobutilo, ftalato de dietilo, ftalato de
diocilo, acetato del éter monobutílico de etilenglicol,
10 isoforona y metiletiletona, y similares, y mezclas de
ellos. Entre los disolventes preferidos están los hidrocar
buros aromáticos de alto punto de ebullición, y ésteres
tales como ftalato de diisobutilo, acetato del éter mono-
butílico de etilenglicol, y similares.

15 Los adhesivos o sistemas adhesivos de la presen
te invención son sistemas de autocurado y autocatálisis
generalmente rápidos, debido a la presencia del grupo ca-
talítico amino terciario en al menos uno o más de los cons-
tituyentes de aminopoliol terciario que constituyen el
20 componente (A). Por otra parte, un catalizador adecuado
puede ser utilizado como constituyente añadido, cuando se
emplea la composición adhesiva de la invención. Entre los
ejemplos de catalizadores adecuados se incluyen, pero sin
limitarse a ellos, aminas terciarias o compuestos metáli-
25 cos orgánicos usualmente utilizados como catalizadores en
la manufactura de poliuretano, y combinaciones de ellos.
Son ejemplos de catalizadores útiles de amina terciaria
la N,N-dimetilbencilamina, trietilamina, tribencilamina,
N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, N,N-dimetiletanolamina y
30 trietanolamina. Son ejemplos de compuestos metálicos or-

1 gánicos útiles, que se pueden emplear como materiales ca-
talíticos añadidos, el naftenato de cobalto, octoato de
cobalto, tridilaurato de dibutilo, octoato estannoso y
5 naftenato de plomo, y similares. Cuando se usan en combi-
nación, tales materiales catalíticos se pueden emplear en
todas proporciones entre ellos.

En general, el material catalítico añadido, cuan-
do se emplea, puede estar presente en una composición adhe-
siva de la presente invención en cantidad total de hasta
10 aproximadamente 15 por ciento en peso, basado en el peso
del componente de aminopoliol aromático terciario presen-
te en la composición, y preferiblemente está presente en
la composición en un intervalo de aproximadamente 0,001
por ciento a aproximadamente 5 por ciento en peso, basado
15 en el peso de la misma.

Son materiales catalíticos particularmente úti-
les, que se pueden emplear como catalizadores añadidos,
el Polycat 8, un catalizador de amina terciaria que tiene
una densidad relativa de 0,850 y un índice de refracción
20 de 1,4522 a 25°C, y el Polycat 42, un catalizador políme-
ro de amina terciaria que tiene una densidad relativa de
0,919 y una viscosidad de 830 centipoises a 25°C, ambos
de los cuales son hechos por Abbott Laboratories, divi-
sión química.

25 Se ha de observar que el tiempo de curado de
las composiciones adhesivas de la presente invención se
puede controlar y variar variando la cantidad de grupos
amino terciario presentes como parte integrante del com-
ponente de polioliol, y/o por utilización de catalizador aña-
30 dido. Por ejemplo, con las composiciones adhesivas de po-
30108

liol que contiene amino aromático terciario, de la invención, se pueden producir excelentes núcleos o moldes para fundición curados en aproximadamente 1 minuto después de haber mezclado todos los componentes entre ellos, sobre arena. Se pueden conseguir tiempos de curado más largos usando menos catalizador, ya sea como porción integrante del componente (A) de polioliol o sin nada de catalizador añadido, o variando las cantidades de catalizador añadido. Al variar así el catalizador se pueden conseguir tiempos de curado de hasta 1 hora o más. Además, el tiempo de separación también se controla simultáneamente, y el curado tiene lugar a temperatura ambiente, sin necesidad de someter las composiciones a calor, gasificación o similares.

Por otra parte, en la práctica usual de fundición, a menudo se emplea precalentamiento de la arena para elevar la temperatura de la arena a aproximadamente -1°C hasta aproximadamente tanto como 49°C , y de preferencia hasta aproximadamente 24°C a 38°C , para acelerar las reacciones y controlar la temperatura, y proporcionar así una temperatura de trabajo sustancialmente uniforme día a día. Sin embargo, se ha de entender que tal precalentamiento no es ni crítico ni necesario para efectuar la práctica de la presente invención.

Aunque las composiciones adhesivas de la presente invención se pueden emplear mezclándolas con amplia variedad de materiales en partículas, tales como caliza, silicato cálcico y grava y similares, para adherir los mismos, y manipular luego la mezcla de cualquier manera adecuada, para formar estructuras coherentes con forma, son particularmente útiles en la técnica de la fundición como

1 composiciones adhesivas para arena para fundición. Cuando
se emplean así, la cantidad de adhesivo y arena se puede
variar/ ampliamente, y no es crítica. Por otra parte, de-
be estar presente al menos una cantidad adhesiva de la
5 composición adhesiva, para revestir de forma sustancial-
mente completa y uniforme todas las partículas de arena
y para proporcionar una mezcla uniforme de la arena y el
adhesivo, y de manera que cuando se dé a la mezcla una
10 forma conveniente que se desee, se proporcione un artícu-
lo con forma, uniforme y fuerte, que se cure de manera
sustancialmente uniforme por todo él, minimizando así la
rotura y el alabeo durante la manipulación del artículo
con forma, tal como, por ejemplo, moldes o núcleos de are-
na, así hecho. Respecto a ello, el adhesivo puede estar
15 presente en una composición moldeable, según la presente
invención, en el intervalo comprendido entre aproximada-
mente 0,7 por ciento y aproximadamente 4,0 por ciento en
peso, basado en el peso total de la composición.

20 En consecuencia, según la invención, un proce-
dimiento para hacer una composición moldeable, adecuada
para darle forma, comprende mezclar material agregado tal
como arena para fundición o similares, con al menos una
cantidad adhesiva de componentes (A) y (B), opcionalmente
25 disuelta en un disolvente, según se necesite, para redu-
cir la viscosidad de la composición adhesiva a menos de
aproximadamente 1000, manipular adecuadamente la mezcla
de manera conveniente, tal como, por ejemplo, distribuyér-
dola en una caja o pauta adecuada para núcleo, curar la
mezcla y formar un producto con forma. Dado que la mez-
30 cla es una mezcla de autocurado, generalmente rápido, pa-

1 ra evitar una reacción prematura los componentes (A) y (B)
se mezclan con el material agregado, ya sea simultáneamen-
te o uno tras otro, en un dispositivo mezclador adecuado,
tal como trituradores, mezcladores continuos, mezcladores
5 de banda y similares, mientras se agita continuamente la
mezcla para asegurar un revestimiento uniforme de las par-
tículas agregadas. Cuando se ha de emplear un catalizador
añadido opcional, también se puede añadir a la mezcla en
ese momento. Sin embargo, se ha de observar que tal cata-
10 lizador añadido se puede mezclar previamente con cualquie-
ra de los componentes (A) y (B), si se desea.

Así, procediendo así con una mezcla de arena pa-
ra fundición y una cantidad adhesiva de componentes (A) y
(B), se forma un núcleo o molde para fundición que compren-
de arena para fundición y una cantidad adhesiva del produc-
15 to de reacción de (A) un componente de polioliol que compren-
de al menos un aminopoliol aromático terciario, y (B) un
componente de isocianato que tiene una funcionalidad de
dos o más, estando presente el aminopoliol aromático ter-
20 ciario en la composición adhesiva en cantidad que propor-
cione al menos la amina terciaria suficiente para catali-
zar de forma sustancialmente completa la reacción entre
los componentes (A) y (B).

Otros aditivos comúnmente empleados se pueden
25 usar opcionalmente en las composiciones adhesivas de la
presente invención. Entre tales aditivos se incluye, por
ejemplo, los organosilanos, que son agentes de acoplamien-
to conocidos. El uso de tales materiales puede reforzar
la adhesión del adhesivo al material agregado. Entre los
30 ejemplos de agentes de acoplamiento útiles de este tipo

1 se incluyen los aminosilanos, epoxisilanos, mercaptosila-
nos, hidroxisilanos y ureidosilanos tales como, por ejem-
plo, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-hidroxi-pro-
5 piltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltriectoxisilano, gamma-
-mercaptopropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltri-
metoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-trimetoxisilano,
N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, y si-
milares.

10 En la práctica de la presente invención, los adi-
tivos normalmente utilizados en procedimientos de manufac-
tura para fundición se pueden añadir también a las compo-
siciones durante el método de revestimiento de la arena.
Entre tales aditivos se incluyen materiales tales como óxi-
do de hierro, arcilla, fluoroboratos potásicos, harina de
15 madera, y similares.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos específicos de la pre-
sente invención se exponen para ilustrarla. Se ha de enten-
der que los ejemplos solo son ilustrativos, y no están des-
20 tinados a limitar la invención en forma alguna. En los
ejemplos, todas las partes y tantos por ciento son en peso,
las temperaturas están en grados centígrados, y los valo-
res de viscosidad están en centipoises, a no ser que se in-
dique otra cosa.

25

EJEMPLO I

Se prepara una composición de aminopoliol aromá-
tico mezclando 62,5 partes en peso de Thanol R-350-X, un
aminotriol terciario, manufacturado por Jefferson Chemical
Company, que tiene una viscosidad Brookfield de 12.000-
30 -17.000 centipoises a 25°C, un índice de hidroxilo de 520-

30108

1 540 mg KOH/g, y un contenido de nitrógeno de 3,9%, con
37,5 partes en peso de hidrocarburo aromático disolvente
que tiene un punto de ebullición de 155-170°C, y vendido
por EXXON Co. bajo la marca registrada disolvente Aromatic
5 100. Esta composición de poliol tiene una viscosidad de 53
centipoises, y un índice de refracción de 1,505, a 25°C.

EJEMPLO II

Se prepara una composición de poliol mezclando
31,3 partes en peso de Thanol R-350-X, 31,3 partes en peso
10 de poliol Pluracol 434, un aminopoliol aromático vendido
por BASF Wyandotte Corp., que tiene un índice de hidroxilo
de 390, una viscosidad Brookfield de 90.000 centipoises a
25°C, y un contenido de 4,6% de nitrógeno, 11,4 partes en
peso de acetato del éter monobutílico de etilenglicol, y
15 27 partes en peso de hidrocarburo disolvente Aromatic 100.
Esta composición de poliol tiene una viscosidad de 52 cen-
tipoisés a 25°C, y un índice de refracción de 1,467 a 25°C.
Esta composición es ilustrativa de una mezcla de dos amino-
polioles aromáticos terciarios y dos disolventes.

20

EJEMPLO III

Se prepara una composición de poliol mezclando
37,5 partes en peso de poliol Thanol R-350-X, 25 partes en
peso de Thanol R-480, un poliéter poliol hecho a partir
de sacarosa y óxido de propileno, que tiene un índice de
25 hidroxilo de 520 y una viscosidad Brookfield de 14.300
centipoises, vendido por Jefferson Chemical Co., 11,4 par-
tes en peso de acetato del éter monobutílico de etilengli-
col, y 27 partes en peso de hidrocarburo disolvente Aroma-
tic 100. Esta composición de poliol tiene una viscosidad
de 54 centipoises y un índice de refracción de 1,484 a

30

30108

1 - 25°C. Esta composición es ilustrativa de una mezcla de un aminopoliol aromático terciario, un polioliol sin amina, y una mezcla de dos disolventes.

EJEMPLO IV

5 Se prepara una composición de polioliol mezclando 12,5 partes en peso de Urol 11, un poliéster-polioliol vendido por U.C.T., Inc., que tiene un índice de hidroxilo de 430 y una viscosidad de 3200 centipoises a 25°C, 50,1 partes en peso de Thanol R-350-X, 26,2 partes en peso de hidrocarburo disolvente Aromatic 100, y 11,2 partes en peso de ftalato de diisobutilo. Esta composición de polioliol tiene una viscosidad de 160 centipoises y un índice de refracción de 1,503 a 25°C.

10

EJEMPLO V

15 Se prepara una composición de isocianato mezclando 85 partes en peso de PAPI-135, un polimetilen-polifenil-isocianato vendido por Upjohn Co., que tiene una viscosidad Brookfield de 177 centipoises a 25°C y un equivalente de isocianato de 134, con 15 partes en peso de hidrocarburo disolvente Aromatic 100, para dar una solución que tiene una viscosidad de 23 centipoises y un índice de refracción de 1,596 a 25°C.

20

EJEMPLO VI

25 Este ejemplo ilustra un isocianato útil en la presente invención sin utilización de disolvente con él. Una muestra de PAPI-135, polimetilen polifenilisocianato vendido por Upjohn Co., y que tiene una viscosidad Brookfield de 177 centipoises a 25°C y un equivalente de isocianato de 134, se usa como componente de isocianato en una composición de la presente invención, y como se indica

30

1 en el Ejemplo VII, Tabla I.

EJEMPLO VII

Este ejemplo expone la preparación de núcleos de arena usando las composiciones de la presente invención.

5 A un mezclador Hobart A-120 se añadieron 5.000 g de arena de sílice Wedron 7020, lavada y secada. Se pone en marcha el mezclador y se añaden 45 g de un componente de poliol y 45 g de un componente de isocianato. Se continúa mezclando durante 1 minuto a velocidad 2, y se descarga la arena.

10 Parte de la arena se usa inmediatamente para formar 12 briquetas de hueso de perro normalizadas para tracción por la American Foundry Society, de 25,4 mm, usando una caja de núcleo para tracción Dietert nº 696, de 12 grupos. Los núcleos se curan a temperatura ambiente (a aproximadamente

15 75°C), y seis núcleos se rompen a las 2 horas y seis núcleos a las 24 horas tras haber hecho la mezcla. Los datos medios de tracción se dan en la Tabla I. El resto de la arena se usa para hacer un núcleo en pirámide truncada,

20 de 305 mm de altura, 25,8 cm² en la base y 12,9 cm² en la parte superior, usando una caja de núcleo Dietert 623-50. Se vierte arena en la caja de núcleo, y se sacude 4 veces usando un sacudidor de cajas de núcleo Dietert nº 623. Se inserta un termómetro aproximadamente 152 mm en el núcleo. El tiempo de separación o tiempo de curado profundo se de-

25 termina como el tiempo al que el núcleo se ha curado hasta tal dureza que el termómetro ya no se puede empujar a mano a mayor profundidad en el núcleo. Este tiempo de separación se ha llamado también tiempo de curado profundo. Luego se retira el núcleo de la caja de núcleo.

TABLA I

	Composición de poliól	Composición de isocianato	Tiempo de separación, minutos	Resistencia a la tracción kg/cm ²	
				2 hr	24 hr
1.	Ejemplo I	Ejemplo V	12,5	20,1	25,0
2.	Ejemplo II	Ejemplo V	37,6	6,3	30,3
3.	Ejemplo III	Ejemplo V	22,5	19,2	27,8
4.	Ejemplo I	Ejemplo VI	12,2	16,3	14,7

1 Las medidas de resistencia a la tracción se hacen usando una máquina de ensayos de tracción de Detroit Testing Machine Co., modelo CST.

5 Como se puede ver por los datos de la Tabla I, los núcleos adheridos con las composiciones de la presente invención presentan tiempos de separación relativamente cortos y excelentes resistencias a la tracción.

EJEMPLO VIII

10 Este ejemplo muestra el efecto del catalizador añadido sobre las composiciones de la presente invención. La adición de aminas terciarias acorta los tiempos de separación y los tiempos de curado, de manera que se pueden hacer núcleos rápidamente. El tanto por ciento de catalizador está basado en el peso de la composición de poliol. Los
15 núcleos se hacen y ensayan como en el Ejemplo VII, excepto en que el catalizador se añade a la arena al mismo tiempo que la composición de poliol.

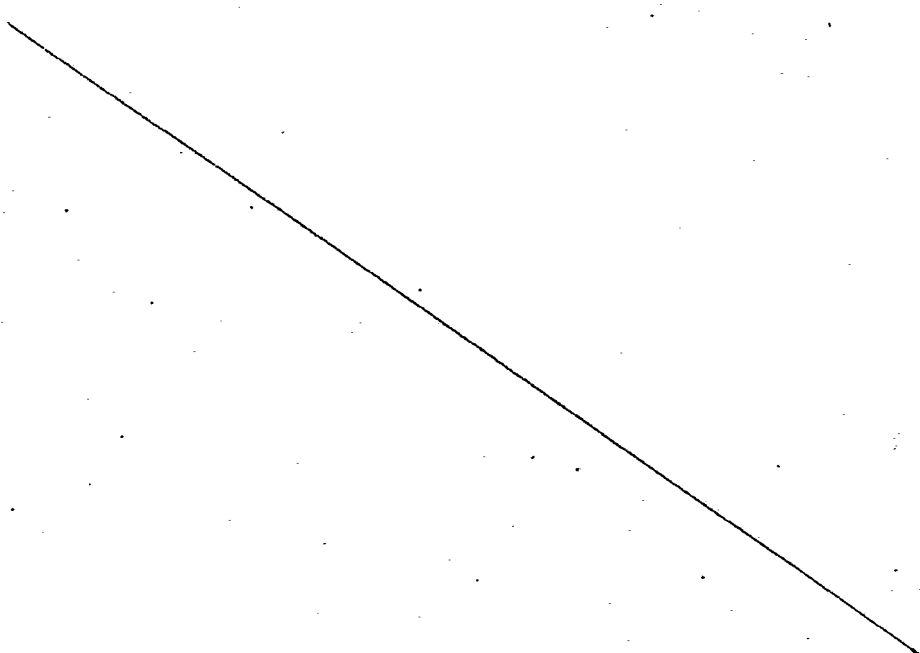


TABLA II

Composición de poliol	Composición de isocianato	Catalizador	Tiempo de separación, min	Resistencia a la tracción, kg/cm ² 24 hr.
Ejemplo II	Ejemplo V	Ninguno	37,6	6,3
Ejemplo II	Ejemplo V	2% Polycat [®] 8	14	19,2
Ejemplo II	Ejemplo V	5% Polycat 8	6,7	15,5
Ejemplo I	Ejemplo V	Ninguno	12,5	20,1
Ejemplo I	Ejemplo V	2% N,N-dimetil-etanolamina	4	12,7
Ejemplo IV	Ejemplo V	2% Polycat 42 ^{***}	7	28,2

* Polycat 8 es un catalizador de amina terciaria de dens. relat. 0,850 a 25°C, n_D^{25} 1,4522, vendido por Abbott Laboratories, división química.

*** Polycat 42 es un catalizador polímero de amina terciaria que tiene una densidad relativa de 0,919 y una viscosidad de 830 cps a 25°C, vendido por Abbott Laboratories, división química.

EJEMPLO IX

Este ejemplo expone los rápidos tiempos de curado que se pueden obtener usando un mezclador continuo de alta velocidad, de tamaño comercial, para mezclar el adhesivo con la arena y suministrar la arena y resina mezcladas a una caja de núcleo para fundición. Se usa un mezclador continuo Strong-Soctt de 136 kg/min de capacidad, para revestir con 0,6% de la composición de poliol del Ejemplo I y 0,6% de la composición de isocianato del Ejemplo V una arena de sílice de grano redondo, 60 AFS, lavada y secada. También se reviste la arena con catalizador de amina terciaria Polycat 8, para controlar la velocidad de curado. Se hace fácilmente un molde de soporte para filtro de aceite, de 7 kg, y se separa del molde en 2 minutos. El núcleo tiene una dureza al rayado de 90. Esto demuestra que se pueden hacer núcleos o moldes a temperatura ambiente muy rápidamente, usando las composiciones de la presente invención.

La presente invención proporciona muchas ventajas. Por ejemplo, la invención proporciona sistemas adhesivos de poliol sin cocción, de curado rápido, que, a su vez, se pueden emplear para proporcionar núcleos o moldes para fundición que presentan un curado sustancialmente uniforme en sus centros, así como en sus superficies. Además, los núcleos o moldes para fundición hechos según la invención presentan buena resistencia mecánica y resistencia al alabeo y la rotura, dando así como resultado la manufactura de piezas de colada metálicas buenas, dimensionalmente exactas. Además, el procedimiento de la presente invención se puede efectuar por métodos relativamente simples, con materiales que están en general fácilmente disponibles y se pueden

1 usar con el equipo existente actualmente empleado en la
industria para la fabricación de núcleos y moldes, y en
particular en la industria de la fundición.

5 Aunque la invención se ha descrito en relación
con realizaciones específicas de la misma, se ha de en-
tender que es susceptible de más modificación, y se pre-
tende cubrir cualesquiera variantes, usos o adaptaciones
de la misma que sigan, en general, los principios de la
10 invención, e incluyendo aquellas desviaciones de las rea-
lizaciones aquí expuestas que entren dentro de la prácti-
ca conocida o habitual en la técnica a que pertenece la
invención, y que se puedan aplicar a las características
esenciales antes expuestas, y según caiga dentro del al-
cance de la invención.

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

1^a.- Procedimiento para preparar una composición adhesiva que contiene polioliol e isocianato, procedimiento que comprende hacer reaccionar (A) un componente de polioliol, incluyendo al menos un aminopolioliol aromático terciario, y (B) un componente de isocianato que tiene una funcionalidad de dos o más, y añadir disolvente suficiente para reducir la viscosidad de la composición a menos de aproximadamente 1000, siendo mezclado dicho aminopolioliol aromático terciario en una cantidad que proporcione al menos la amina terciaria suficiente para catalizar de manera sustancialmente completa la reacción entre los componentes (A) y (B).

20

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que el aminopolioliol aromático terciario contiene al menos un grupo amino terciario, al menos 2 grupos hidroxilo y al menos un anillo aromático.

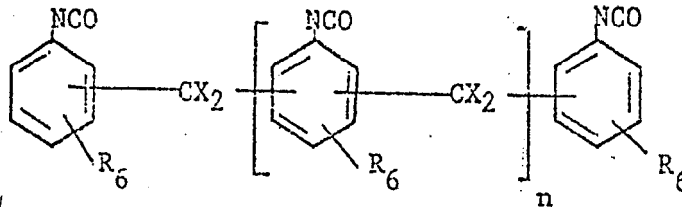
25

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que el aminopolioliol aromático terciario es un aminotrioliol aromático terciario, polímeros del mismo, o mezclas de ellos.

30

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que el aminopolioliol aromático terciario comprende al menos aproximadamente 10 por ciento en peso del componente de polioliol, basado en el peso total de dicho componente de polioliol.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,
 en el que el componente de isocianato es un poliisocianato
 que tiene la fórmula general:



15 donde R_6 se elige del grupo que consta de hidrógeno, clo-
 ro, bromo, grupos alcohilo que tienen 1 a 5 átomos de car-
 bono, y grupos alcoxilo que tienen 1 a 5 átomos de carbo-
 no, X se elige del grupo que consta de hidrógeno, grupos
 20 alcohilo que tienen 1 a 10 átomos de carbono, y fenilo;
 y n tiene un valor medio de hasta aproximadamente 3.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,
 en el que el componente de isocianato es tolilendiisocia-
 nato.

20 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,
 en el que el componente de isocianato es metilen-bis-(4-fe-
 nilisocianato).

25 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,
 en el que el componente de isocianato es n-hexildiisocia-
 nato.

9^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,
 en el que el componente de isocianato es polimetilen poli-
 fenilisocianato.

30 10^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,
 en el que la relación entre componente de polioliol y compo-

me

nente de isocianato está comprendida entre 0,5:1 y aproximadamente 4,0:1.

5 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la relación entre componente de poliol y componente de isocianato está comprendida entre aproximadamente 0,6:1 y 1,5:1.

10 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que comprende mezclar un catalizador en cantidad de hasta aproximadamente 15 por ciento en peso, basado en el peso total de componente de poliol en dicha composición.

15 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que comprende mezclar un catalizador en cantidad comprendida entre aproximadamente 0,001 por ciento y aproximadamente 5,0 por ciento en peso, basado en el peso total de componente de poliol en dicha composición.

14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, que comprende mezclar N,N-dimetilbencilamina como catalizador.

20 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, que comprende mezclar N,N-dimietilanolamina como catalizador.

16ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, que comprende mezclar naftenato de cobalto como catalizador.

25 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, que comprende mezclar una combinación de N,N-dimetilbencilamina y naftenato de cobalto como catalizador.

30 18ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, que comprende mezclar una sal orgánica de estaño como catalizador.

1 19^a.- Procedimiento según la reivindicación
1^a, en el que el disolvente es un disolvente orgánico ele
gido del grupo que consta de hidrocarburos aromáticos, és-
teres, éteres y cetonas, y mezclas de ellos.

5 20^a.- Procedimiento según la reivindicación
19^a, en el que el disolvente es un hidrocarburo aromático
de alto punto de ebullición.

10 21^a.- Procedimiento según la reivindicación
19^a, en el que el disolvente es un éster de alto punto de
ebullición.

22^a.- Procedimiento para preparar una composi
ción adhesiva que contiene poliol e isocianato.

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

15 Esta Memoria consta de veintiocho hojas escri
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 01 JUN 1979

Alberto de Izaburu
Por Poder



20

25

31059

JL/.

m/e