

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

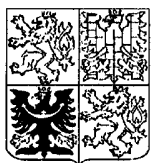
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2614-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20. 02. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.02.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/391039**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18. 03. 98**
(Věstník č. 3/98)

(86) PCT číslo: **PCT/CA96/00096**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/26231**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 G	18/42
C 08 G	18/16
C 08 G	18/18
C 08 G	18/20
C 08 G	18/22
C 08 G	18/24
C 08 G	18/26
C 04 B	26/16

(71) Přihlašovatel:

MANCUSO CHEMICALS LIMITED, Niagara
Falls, Ontario, CA;

(72) Původce:

Jhaveri Satish S., Oakville, Ontario, CA;

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Chemické pojivo

(57) Anotace:

Pojivo obsahuje polyolester, isokyanát a katalyzátor schopný katalyzovat reakci mezi polyolesterem a isokyanátem. S výhodou se chemické pojivo používá pro formovací směsi obsahující zrnitý materiál a pojivo. Formovací směsí může být například likvidovatelná slévárenská forma nebo jádro. Postup pro výrobu soudržné formy a postup odlévání kovů je též popsán.

CZ 2614-97 A3

21.10.97

-1-

Chemické pojivo

Oblast techniky

Předložený vynález se týká chemického pojiva. Předložený vynález se týká zejména chemického pojiva pro využití převážně v jednom nebo více oblastech - slévárenství, brusírenství, průmyslu žárovzdorných materiálů a stavebnictví.

Dosavadní stav techniky

Ve slévárenství je jedním z postupů používaných při výrobě kovových dílů odlévání kovů do pískových forem s jádry. Při odlévání do písku se vyrábějí rozebratelné slévárenské formy (obvykle charakterizované jako formy a jádra) formováním a vytvrzováním slévárenské směsi z písku a organických nebo anorganických pojiv. Pojivo se využívá ke zpevnění forem a jader. Termínu "forma" ["mould"] je nutno v této specifikaci rozumět tak, že má široký význam a zahrnuje obecně jakkoliv tvarovaný předmět jako je slévárenská forma, jádro a podobně.

Jeden z postupů používaných při výrobě forem a jader při odlévání do písku se nazývá postup "bez sušení" [no-bake]. Při tomto postupu se připravuje nejprve směs nebo slévárenská směs obsahující: (i) slévárenský zrnitý materiál (ii) pojivo a (iii) kapalný katalyzátor pro vytvrzení. Potom se směs pěchuje, aby se vytvořila pevná forma nebo jádro. Při postupu "bez sušení" je důležité naformulovat slévárenskou směs tak, aby bylo dostatek času pro její tváření před naběhnutím fáze vytvrzování. Pracovní čas je obecně čas mezi začátkem mísení a dobou, kdy už není možno účinně plnit formu nebo jádro směsí.

Pojivo, které se obvykle používá v postupu bez sušení je po-

lyuretanové pojivo odvozené od pojiva pro formování polyuretanu vytvrzováním s kapalným terciárním aminovým katalyzátorem. Takováto pojidla pro formování polyuretanu používaná v postupu bez sušení se ukazují jako dostatečná pro odlévání mnoha kovů včetně železa a oceli, které se normálně odlévají při teplotách přesahujících asi 1400°C. Známá pojiva pro tváření polyuretanů jsou také užitečná při odlévání lehkých kovů jako je hliník, který má bod tavení pod 700°C.

Jinými postupy pro výrobu forem a jader používanými při odlévání do písku je postup nazývaný "postup se studenou komorou" [cold box]. Chemický postup využívaný při tomto způsobu je obecně podobný jako u postupu bez sušení. Základní rozdíl je v tom, že při postupu se studenou komorou jsou zrnitý materiál a pojivo nejprve smíseny a vytvarovány. Potom se vytvarovanou směsí nechá difundovat plynný katalyzátor v podstatě s okamžitým vytvrzením vytvarované směsi bez použití tepla. Vhodný plynný katalyzátor obsahuje terciární aminy jako například triethylamin a trimethylamin.

Bez ohledu na to, zda se použije postup bez sušení nebo se studenou komorou, používají se obvyklá pojiva pro tvarování polyuretanu, která se skládají ze složky fenolické pryskyřice a složky polyisokyanátu, a ty se smísí s pískem před přechováním a vytvrzením. Složky fenolické pryskyřice obsahují obecně přibližně 5 až 12% hmotnostních volného fenolu, volného formaldehydu a organického rozpouštědla, které všechny mohou zapáchat a v některých případech mohou působit ekologické a/nebo toxikologické problémy.

Z těchto důvodů je tedy žádoucí aby chemické pojivo, hlavně pro použití do slévarenských směsí, bylo prosté těchto látek. Ideální chemické pojivo by mělo být prosté některé z látek jako je fenol, formaldehyd a organická rozpouštědla. Bylo by výhodou, pokud by se mohlo chemické pojivo rychle přizpůsobit pro použití v postupech bez sušení nebo pro pos-

21.10.97

tup se studenou komorou.

Podstata vynálezu

Uvedený vynález, jehož předmětem je nové chemické pojivo, odstraňuje nebo zmírňuje nejméně jednu z výše uvedených nevýhod.

Dále předmětem předkládaného vynálezu je nová formovací směs.

Ještě dale se předmět předkládaného vynálezu týká nového postupu pro výrobu soudržné formy.

Ještě další předmět předkládaného vynálezu spočívá v zajištění nového postupu pro odlévání kovu.

Chemické pojivo podle vynálezu spočívá v tom, že obsahuje:

polyolester,

isokyanát a

katalyzátor schopný katalyzovat reakci mezi polyolesterem a isokyanátem.

Směs pro přípravu formovací směsi podle vynálezu spočívá v tom, že obsahuje:

zrnitý materiál a

chemické pojivo obsahující: polyolester, isokyanát a katalyzátor schopný katalyzovat reakci mezi polyolesterem a isokyanátem.

Způsob přípravy soudržné formy podle vynálezu spočívá v tom, že sestává z těchto kroků:

- příprava formovatelné směsi sestávající ze zrnitého materiálu a chemického pojiva, které obsahuje polyolester, isokyanát a katalyzátor schopný katalyzovat reakci mezi polyolesterem a isokyanátem,
- vytvarování formovací směsi k vytvoření formy a
- umožnění vytvrdnutí formy tak, aby poskytla soudržnou formu.

Předmětem vynálezu je dále postup pro vytvoření soudržné formy sestávající z kroků:

- příprava formovací směsi obsahující zrnitý materiál, polyolester a isokyanát,
- vytvarování formovací směsi ke zhotovení formy,
- difuzi katalyzátoru schopného katalyzovat reakci mezi polyolesterem a isokyanátem formou, a
- umožnění vytvrzení formy tak, aby poskytla soudržnou formu.

Dále předkládaný vynález se týká postupu pro odlévání kovu, který spočívá v tom že se skládá z kroků:

- zajištění zrnitého materiálu,
- zajištění chemického pojidla obsahujícího polyolester, isokyanát a katalyzátor schopný katalyzovat reakci mezi polyolesterem a isokyanátem,
- smísení zrnitého materiálu a chemického pojiva k získání formovací směsi,
- vytvarování formovací směsi k vytvoření formy,
- umožnění vytvrzení formy k vytvoření soudržné formy,
- zavedení kapalného kovu do formy,
- umožnění kapalnému kovu, aby vyplnil formu a ochladil se k vytvoření tvarovaného kovového výrobku.

Dále je předmětem předkládaného vynálezu postup odlévání kovu, který spočívá v tom, že sestává z kroků:

- zajištění slévárenské směsi složené ze zrnitého materiálu, polyolesteru a isokyanátu,
- vytvarování formovací směsi na formu,
- difuzi katalyzátoru schopného katalyzovat reakci mezi polyolesterem a isokyanátem,
- odlití kapalného kovu do formy
- umožnění kapalnému kovu vyplnění formy a
- ochlazení kapalného kovu, aby vyplnil formu a ochladil se k vytvoření tvarovaného kovového výrobku.

Výhodné provedení vynálezu.

Předložený vynález se vztahuje na chemické pojivo skládající se z polyolesteru, isokyanátu a katalyzátoru schopného katalyzovat reakci mezi polyolesterem a isokyanátem. Až do vlastního použití jsou složky uchovávány odděleně. Proto pokud se předkládané chemické pojivo použije k výrobě například formy, smísí se složky chemického pojiva s vhodným zrnitým materiálem, směs se vytvaruje do požadovaného tvaru a ponechá se vytvrdnout; jde o postup bez sušení popsany výše. Alternativně se může ponechat katalyzátor mimo směs, zatímco se polyol, isokyanát a zrnitý materiál smísí a tvaruje do formy. Potom se ponechá katalyzátor difundovat formou, aby ji vytvrdil - toto je postup studené komory popsany výše.

Předpokládá se že tak, jak je termín "polyolester" [ester-based polyol] v celé této specifikaci uváděn, má široký význam a zahrnuje polyoly vyráběné kondenzační reakcí mezi sloučeninami obsahujícími hydroxylovou skupinu a sloučeninami s dikarboxylovou skupinou. Takovéto sloučeniny jsou známy v oboru jako "polyestery" nebo "polyesterové pryskyřice". Takové polyoly jsou známy a používají se řadu let při výrobě polyuretanových pěn. Přihlašovatel zjistil, že konkrétní podskupina polyolesterů má neočekávané vlastnosti při výrobě slévárenských forem a jader. Předně, polyolester pro využití podle vynálezu by měl být v podstatě zcela prostý volných polyolfenolů, fenolu, formaldehydu a organických rozpouštědel jako jsou estery C_3 až C_{20} a alkoholy C_1 až C_{10} . Dále, že polyolester pro použití v předloženém vynálezu by měl být prostý oleje. Jak je v oboru známo, polyesterové pryskyřice modifikované oleji jsou známy také jako "alkydové pryskyřice". Jistě bude také zkušnými v oboru oceněno, že malá množství (např. celkem až do 10% hmotnostních) těchto sloučenin může být v polyolesterech obsaženo, aniž by ovliv-

nily účinnost pojiva při využití podle vynálezu.

Uvedené příklady polyolesteru pro použití v předloženém vynálezu jsou následující a nikoliv vyčerpávající:

1. Polyethylenadipáty
2. Mírně rozvětvené polydiethylenglykoladipáty
3. Adipáty vytvořené z více jak jednoho alifatického diolu
4. Heterogenní polyadipáty z hydrogenovaných AGS kyselin (adipová, glutarová a jantarová)
5. Aromatické polyolestery, včetně těch, které jsou částečně odvozeny od odpadů z výroby polyethyltereftalátů a/nebo dimethyltereftalátů
6. Polykaprolaktondioly
7. Polykarbonátdioly
8. Polyolestery obsahující chlor, včetně těch, které jsou vyrobeny z halogenovaných diolů a dvojsytných kyselin
9. Polyoly odvozené od ftalanhydridu
10. Polyoly odvozené od kyseliny isoftalové
11. Polyoly odvozené od kyseliny tereftalové
12. Směsi dvou nebo více těchto látek

Upřednostněné polyolestery pro použití v předloženém vynálezu mají mít jednu nebo více, či spíše všechny z těchto vlastností: (i) hydroxylové číslo větší než asi 200, spíše však v oboru od asi 200 do asi 600, nejlépe v oboru od asi 300 do asi 600, (ii) viskozitu v rozsahu od asi 100 do asi 120 000 cP, lépe však od asi 100 do asi 3000, nejlépe však od asi 1000 do asi 1200 cP, (iii) číslo kyselosti menší než asi 2,0, (iv) reaktivní funkční skupiny v rozsahu od asi 2,0 do asi 2,5, a (v) aromaticitu [aromaticity] v rozsahu od asi 30 do asi 40. Zejména přihlašovatel objevil, že polyolestery mající hydroxylové číslo od asi 300 do asi 600 jsou překvapivě a neočekávaně užitečné při výrobě slévárenských forem a jader.

Polyhydroxyfunkční skupiny v polyolech lze odvozovat od kterékoliv vhodné sloučeniny obsahující hydroxyl. Neomezujícími příklady vhodných sloučenin obsahujících hydroxyl lze vybírat ze skupin obsahujících 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,2-cyklohexandimethanol, 1,3-cyklohexandimethanol, 1,4-cyklohexandimethanol, kyselinu dimethylolpropionovou, dipropylenglykol, ethylenglykol, 1,6-hexandiol, hexylenglykol, neopentylglykol, 1,5-pentandiol, tetraethylenglykol, triethylenglykol, trimethylenglykol, trimethylpentandiol, glycerin, trimethylolethan, trimethylolpropan, pentaerythritol a směsi dvou nebo více z těchto látek.

Vhodnou sloučeninou obsahující hydroxyl je polyhydroxysloučenina se středním obsahem funkčních skupin [functionality] od 2 do 4. Neomezující příklady takových vhodných polyhydroxysloučenin zahrnují glycerin, trimethylolethan, trimethylolpropan, pentaerythritol a jejich směsi.

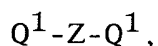
Vhodnějším polyolesterem je aromatický polyolester, ideálně bez oleje, vyrobený reakcí alkoholu s aromatickou sloučeninou vybranou ze skupiny sestávající z polyethylentereftalátu (PET), ftalanhydridu, kyseliny isoftalové, dimethyltereftalátu (DMT) a jejich směsí. Vhodnějším alkoholem je glykol. Nejlepším polyolesterem je aromatický polyolester vyrobený reakcí diethylenglykolu s polyethylentereftalátem (PET) - u toho bylo zjištěno překvapivě a neočekávaně, že použití této příslušné kombinace polyolů dává dobré výsledky pokud je použit pro pojivo k výrobě slévárenských forem a jader. Polyolester lze použít čistý nebo zředěný jedním nebo více vhodnými rozpouštědly jako je ester (např. dibazický ester, propylenkarbonát, diacetonalkohol a jejich směsi), keton nebo alkohol (např. isopropylalkohol, methanol a jejich směsi). Vhodné rozpouštědlo lze použít samotné nebo ve směsi s jedním nebo více rozpouštědly. Neomezujícími příklady vhodných rozpouštědel jsou propylenkarbonát, toluen, xylen, petrolej,

další vysokovroucí aromatická rozpouštědla jako jsou komerčně dostupná rozpouštědla od firmy Esso Chemical Canada pod obchodním označením SolvessoTM 100, 150, 200 a podobné.

Isokyanát vhodný pro použití do chemického pojiva není omezen a jeho volba je v kompetenci kvalifikované osoby. Obecně lze vhodnou isokyanátovou sloučeninu pro využití charakterizovat obecným vzorcem I



kde i jsou dvě nebo více a Q je organický radikál mající valenci i . Q může být substituovaná nebo nesubstituovaná uhlovodíková skupina (např. alkylenová nebo arylenová skupina). Vedle toho může být Q reprezentováno obecným vzorcem II

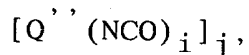


kde Q^1 je alkylenová nebo arylenová skupina a Z je zvoleno ze skupiny obsahující $-O-$, $-O-Q^1-$, $-CO-$, $-S-$, $-S-Q^1-S-$ a $-SO_2-$. Příklady isokyanátových sloučenin spadajících do rozsahu této definice jsou hexamethylen-diisokyanát, 1,8-diisokyanáto-*p*-methan, xylyldiisokyanát, $(OCNCH_2CH_2CH_2OCH_2O)_2$, 1-methyl-2,4-diisokyanátocyklohexan, fenylendiisokyanáty, tolylendiisokyanáty, chlorfenylendiisokyanáty, difenylmethan-4,4'-diisokyanát, naftalenen-1,5-diisokyanát, trifenylmethan-4,4',4''-triisokyanát a isopropylbenzen-alfa-4-diisokyanát.

V jiném uspořádání může také Q představovat polyuretanový radikál mající vaznost i . V tomto případě je $Q(NCO)_i$ sloučenina, která se obvykle v profesi označuje jako předpolymer [prepolymer]. Obecně se prepolymer může připravovat reakcí nadstechiometrického množství isokyanátové sloučeniny (podle výše uvedené definice) s aktivní sloučeninou obsahující vodík (podle výše uvedené definice), nejlépe jako látky obsahující polyhydroxyl nebo polyoly popsané níže. V tomto uspořádání může být například polyisokyanát použit v nadstechiometrickém množství od asi 30% do asi 200% vzhledem k množství hydroxylu v polyolu.

21.10.97

V jiném uspořádání lze vybrat isokyanátovou sloučeninu pro použití v postupu podle tohoto vynálezu z dimerů a trimerů isokyanátů a diisokyanátů a z polymerních diisokyanátů o obecném vzorci III



kde jak i , tak j jsou celá čísla o hodnotě 2 a vyšší a Q'' je polyfunkční organický radikál a/nebo jako další složka v reakční směsi mající obecný vzorec IV



kde i je celé číslo od 1 výše a L je jednofunkční nebo polyfunkční atom nebo radikál. Příklady isokyanátových sloučenin spadajících do tohoto rozsahu definice zahrnují ethylfosfoniumdiisokyanát, fenylfosfoniumdiisokyanát, sloučeniny obsahující skupinu $=Si-NCO$, isokyanátové sloučeniny odvozené od sulfonamidů (QSO_2NCO), kyselinu kyanatou a thiokyanatou.

Viz také například Britský patent č. 1,543,258, jehož znění je zde uvedeno v odkazech.

Neomezujícími příklady vhodných isokyanátů jsou:

1,6-hexamethyldiisokyanát, 1,4-bitylendiisokyanát, furfurylidendiisokyanát, 2,4-toluendiisokyanát, 2,6-toluendiisokyanát, 2,4'-difenylmethandiisokyanát, 4,4'-difenylmethandiisokyanát, 4,4'-difenylpropandiisokyanát, 4,4'-difenyl-3,3'-dimethylmethandiisokyanát, 1,5-naftalendiisokyanát, 1-methyl-2,4-diisokyanáto-5-chlorbenzen, 2,4-diisokyanáto-s-triazin, 1-methyl-2,4-diisokyanátocyklohexan, p-fenylendiisokyanát, m-fenylendiisokyanát, 1,4-naftalendiisokyanát, dianisidindiisokyanát, bitolylendiisokyanát, 1,4-xylylendiisokyanát, 1,3-xylylendiisokyanát, bis-(4-isokyanátofenyl)methan, bis-(3-methyl-4-isokyanátofenyl)methan, polymethyl-enpolyfenylpolyisokyanáty a jejich směsi. Lépe je vybírat isokyanát ze skupiny obsahující 2,4-toluendiisokyanát, 2,6-toluendiisokyanát a jejich směsi, například směs složená z asi od 75 až asi do 85 procent hmotnostních

2,4-toluendiisokyanátu a z asi od 15 až asi do 25 procent hmotnostních 2,6-toluendiisokyanátu. Lépe je také vybírat isokyanát ze skupiny obsahující 2,4'-difenylmethandiisokyanát, 4,4'-difenylmethandiisokyanát a jejich směsi. Nejlepším isokyanátem je směs obsahující od asi 15 do asi 25 procent hmotnostních 2,4'-difenylmethandiisokyanátu a asi od 75 do asi 85 procent hmotnostních 4,4'-difenylmethandiisokyanátu. Takové isokyanáty jsou dostupné z různých obchodních zdrojů. Je tak tedy možno používat směs komerčně dostupných isokyanátů jako například ze dvou nebo více přípravků MondurTMM, Mr200 a MRS-5.

Lépe, když má isokyanát počet reaktivních funkčních skupin od asi 2,0 do asi 2,9 a procentní obsah NCO v mezích od asi 18 do asi 32. Isokyanát lze použít jako čistý nebo zředěný jedním nebo několika vhodnými rozpouštědly jako je ester, alifatický uhlovodík, aromatický uhlovodík a jejich směsi. Neomezujícími příklady vhodných rozpouštědel jsou propylenkarbonát, toluen, petrolej, další vysokovroucí aromatická rozpouštědla jako je například komerčně dostupný přípravek firmy Esso Chemical Canada pod obchodním označením SolvessoTM100,150, 200 a podobné.

Použitý katalyzátor v předkládaném chemickém pojivu je obecně sloučenina schopná katalyzovat reakci mezi polyolesterem a isokyanátem. Takový katalyzátor je znám a jeho volba a jeho koncentrace je v kompetenci kvalifikované osoby. Viz například US patent 4,296,213 a 4,518,778, jejichž obsah je zahrnut ve zde uvedených odkazech.

Při charakterizaci vynálezu vztahujícího se k chemickému pojivu pro využití při výrobě pro slévárenské formy nebo jádra za použití postupu bez sušení jsou neomezujícími příklady katalyzátory zahrnující terciární aminy a/nebo organokovové sloučeniny. Takovým vhodným katalyzátorem je terciární amin, který se může použít samostatně a potom smísit s polyolem a/nebo zrnitým materiálem nebo může být předem promíchán

s polyolem. Neomezujícími příklady terciárních aminů vhodných pro charakterizaci tohoto předloženého chemického pojiva jsou ze skupiny obsahující N,N-dimethylaminoethanol, N,N'-dimethylcyklohexylamin, N-methyldicyklohexylamin (komerčně dostupný pod obchodním označením PolycatTM12), bis-(2-dimethylaminoethyl)ether, N,N,N',N',N''-pentamethyldiethylentriamin, N,N-dimethylbenzylamin, N,N-dimethylcetylamin, diaminobicyklooktan, oktoát draselný, octan draselný, oktoát cínatý, dibutylcindilaurát, dibutylcínmerkaptid, dibutylcínthiokarboxylát, dooktylcínthiokarboxylát, fenylmerkuripropionát, imidazoly, substituované imidazoly (např. C₁-C₁₀ alkyl a vinylsubstituované imidazoly jako je N-methylimidazol a 1-methylbenzimidazol), oktoát olovnatý, soli alkalických kovů (např. CH₃COOK, K₂CO₃, NaHCO₃ a Na₂CO₃ a podobné), uhličitán vápenatý, acetylacetonát železitý a 4-alkyl pyridiny, kde alkylová skupina obsahuje od jednoho do čtyřech uhlíkových atomů. Neomezujícími příklady jsou 4-alkylpyridiny vhodné pro použití v předloženém pojivu zahrnující fenylpyridin, akridin, 2-methoxypyridin, pyridazin, 3-chlorpyridin, chinolin, 4,4-dipyridin, 4,4-thiazin a 4-fenylpropylpyridin. Vhodným katalyzátorem je 4-fenylpropylpyridin. Vhodný katalyzátor lze použít čistý nebo zředěný vhodným rozpouštědlem jako jsou aromatické rozpouštědlo, alifatické rozpouštědlo nebo směs takových rozpouštědel. Pochopitelně musí být kombinace dvou nebo více katalyzátorů vhodně použita kvalifikovanou osobou.

Pokud má být chemické pojivo použito pro slévárenský postup bez sušení, je vhodnější složení pojiva s poměrem od asi 35 do asi 65 procent hmotnostních polyolesteru, od asi 65 do asi 35 procent hmotnostních isokyanátu a od asi 1 do asi 10 procent hmotnostních katalyzátoru počítáno na celkovou hmotnost pojiva. Lépe takové pojivo obsahuje poměr od asi 40 do asi 60 procent hmotnostních polyolesteru, od asi 60 do asi 40 procent hmotnostních isokyanátu a od asi 1 do asi 8 pro-

cent hmotnostních katalyzátoru počítáno podle celkové hmotnosti pojiva. Nejlépe takové pojivo obsahuje poměr od asi 46 do asi 54 procent hmotnostních polyolesteru, od asi 54 do asi 46 procent hmotnostních isokyanátu a od asi 2 do asi 6 procent hmotnostních katalyzátoru počítáno podle celkové hmotnosti pojiva.

Při charakterizaci vynálezu vztahujícího se k chemickému pojivu pro použití pro výrobu slévárenských forem nebo jader při použití postupu studené komory jsou neomezuujícími příklady vhodného katalyzátoru plynné sloučeniny jako je některý nebo některé z těchto látek: triethanolamin (TEA), dimethylethylamin (DMEA), trimethylamin (TMA) a podobné. Volba příslušného katalyzátoru závisí na kvalifikované osobě a závisí na takových faktorech, jako je požadovaná vytvrzovací rychlost a podobně. Katalyzátor se může použít čistý nebo zředěný vhodným nosným plynem jako je suchý vzduch nebo inertní plyn jako je dusík, oxid uhličitý a podobné. Pokud je katalyzátor zředěn inertním plynem, dává se přednost tomu, aby směs měla výsledné složení do asi 15% hmotnostních, lépe od asi 3% do asi 15% hmotnostních katalyzátoru se zbytkem nosného plynu. Pochopitelně musí být kombinace dvou nebo více katalyzátorů vhodně použita kvalifikovanou osobou. Další informace o volbě a množství katalyzátoru pro použití v postupu se studenou komorou lze najít v US patentu 3,409,579 a 3,919,162, jejichž obsah je zde zahrnut v odkazech. Pokud se má předložené chemické pojivo použít při slévárenské aplikaci ve studeném postupu, musí si být kvalifikovaní pracovníci vědomi, že se katalyzátor musí zdržet kontaktu s kombinací polyolester - isokyanát až do té doby, než je potřeba vytvořit slévárenskou formu nebo jádro. V této aplikaci vynálezu lze na chemické pojivo pohlížet jako na soupravu nebo systém složek, které při kombinaci s vhodným zrnitým materiálem mohou být tvarovány a zhotovena z nich slévárenská forma nebo jádro. Vhodnější je, aby souprava ne-

bo systém obsahovaly polyolester a isokyanát jako nezávislé složky, které se sloučí bezprostředně před výrobou slévárenské formy nebo jádra. V každém případě se katalyzátor uchovává nezávisle až do okamžiku, kdy má katalyzovat slévárenskou formu nebo jádro. Podle tohoto vynálezu, se dává přednost tomu, aby pojivo obsahovalo od asi 35 do asi 65 procent hmotnostních polyolesteru a od asi 35 do asi 65 procent hmotnostních isokyanátu a nezávisle katalyzátor podle popisu v předchozím odstavci. Vhodněji takové pojivo obsahuje od asi 40 do asi 60 procent hmotnostních polyolesteru a od asi 40 do asi 60 procent hmotnostních isokyanátu a nezávisle katalyzátor podle popisu v předchozím odstavci. Nejlépe takové pojivo obsahuje od asi 45 do asi 55 procent hmotnostních polyolesteru a od asi 45 do asi 55 procent hmotnostních isokyanátu a nezávisle na tom katalyzátor podle popisu v předchozím odstavci.

Osobami kvalifikovanými v oboru musí být jasně chápáno, že do chemického pojiva na bázi isokyanátu a/nebo polymerech polyolů se musí používat obvyklé aditivní látky. Neomezujícími příklady těchto aditiv jsou: prostředky podporující odlepování od formy/mazadla/separační látky [release agents] (např. silikony, silany, vosky, mastné kyseliny a podobné), vlhkosti odolávající sloučeniny (např. silikony, karbodiimidy, molekulová síta a podobné), povrchově aktivní látky (např. organokřeničité sloučeniny jako je látka dostupná pod obchodním označením L-540 Union Carbide), plnidla (např. halogenované parafiny jako je komerčně dostupný Cereclor S45), síťující látky (např. nízkomolekulární látky s reaktivním vodíkem), pigmenty a barviva, zhášedla (např. halogenované organosloučeniny kyseliny fosforečné), inhibitory (např. slabé kyseliny), antioxidanty a plastifikátory a stabilizátory (např. sulfonované aromatické sloučeniny). Množství těchto obvyklých látek závisí od zkušenosti kvalifikované osoby.

21.10.97

Způsob, jakým se chemické pojivo připravuje není nijak zvláště vymezen co se týká pořadí přidávaných složek. Obecně bude způsob přípravy chemického pojiva záviset nanejvýše na jeho zamýšleném použití. Pokud se zamýšlí použít chemické pojivo ve slévárenství jak je popsáno výše, běžnými technologiemi jsou postup bez sušení a postup se studenou komorou. Při použití chemického pojiva v postupu bez sušení, se dává přednost nejprve smísení katalyzátoru se zrnitým materiálem. Polyolester a isokyanát se přidávají postupně. Složky se v každé fázi před přidáním další složky krátce dobře promísí (např. méně než 10 minut, lépe méně než 5 minut). Po přidání isokyanátu a smísení s ostatními složkami se směs formuje a ponechá se vytvrdnout. Obecně je dostatečná doba k vytvrzení od asi 3 minut do asi 20 minut. Kvalifikovaným pracovníkům je jasné, jaké úpravy postupu je nutno provést. Například kvalifikovaným pracovníkům je známo, že se přidává polyol předem smísený s katalyzátorem. V souvislosti s předkládaným chemickým pojivem je možné předem smísit polyol s katalyzátorem. Takový polyol se postupně mísí s příslušným zrnitým materiálem a isokyanátem.

Při použití chemického pojiva v postupu se studenou komorou se dává přednost smísení polyolesteru se zrnitým materiálem, po kterém následuje přidání isokyanátu. Složky se krátce dobře smísí (např. za méně než 10 minut, lépe za méně než 5 minut). Směs se tvaruje a plynný katalyzátor se nechá difundovat skrz ni. Vytvarovaná směs se potom ponechá vytvrzovat. Obecně je dostatečná doba potřebná k vytvrzení od asi 3 do 25 sekund či více. Další informace o postupu se studenou komorou lze najít v US patentu 3,702,316; 3,919,162; 3,933,727; 3,937,272; 4,079,773 a 4,089,363, jejichž obsah je zahrnut v odkazech.

Pokud se použije mezi jiným [inter alia] ve slévárenství,

skládá se formovací směs podle předloženého vynálezu ze zrnitého materiálu a chemického pojiva popsaného výše. Volba zrnitého materiálu není specificky omezena. Ideálně má být zrnitý materiál v podstatě inertní - nereaktivní s reaktivními složkami chemického pojiva. Vhodný zrnitý materiál se má vybírat ze skupin látek jako je písek, křemen (např. ve formě písku), karbid křemičitý, oxid hlinitý (např. Al_2O_3), oxid hořečnatý, uhličitan vápenatý, talek, zirkon, olivín, alumosilikátové písky, chromitový písek, keramiky jako jsou žárovzdorné oxidy, karbidy a nitridy, silicidy jako jsou oxid hlinitý, oxid olovnatý, oxid chromitý, oxid zirkoničitý, karbid křemičitý, nitrid titanu, nitrid boru, molybden-disilicid a podobné a uhlíkaté látky jako je grafit. Je ovšem na rozhodnutí kvalifikovaných osob, jaké směsi dvou nebo více takových zrnitých materiálů použijí.

Slévárenské formy vyrobené za použití chemického pojiva a formovací směsi předložené v tomto vynálezu mohou být použity k odlévání jakéhokoliv kovu jako je železo, mosaz, nerezová ocel, hliník, měď, bronz, hořčík, manganová slitina a zlato. Způsob, jakým se to provádí závisí na zkušenostech osob.

Způsob, jakým se formovací směs připravuje není přesně omezen. Předpokládá se, že se zrnitý materiál nejprve smísí s jednou nebo více látkami chemického pojiva.

Dává se zvláště přednost tomu, aby byl zrnitý materiál napřed smísen s katalyzátorem a polyolesterem chemického pojiva. Potom se ke směsi přidá isokyanát chemického pojiva, a ta je potom formovatelná do požadovaného tvaru.

Jak bylo výše uvedeno, dává se v předloženém vynálezu majícím vztah k chemickému pojivu pro výrobu slévárenských forem zvláště přednost použití polyolesterům odvozeným od konden-

21.10.97

začnící reakce mezi diethylenglykolem a polyethylentereftalátem (PET). Výčet případů vyplývajících z takového chemického pojiva zahrnuje:

1. Polyol může být vyroben za použití recyklovaného PET (např. z rentgenových filmů a měkkých lahví od nápojů), což je ekologicky výhodné. Přesto je výhodné, když může být část nebo všechny PET nový.
2. Přes relativně vysoký obsah aromatických látek v základní formovací směsi založené na tomto chemickém pojivu je při odlévání kovu možné vyšší tepelné zatížení. To je důležité, protože je velmi málo organických látek, které snesou teploty odlévaného kovu.
3. Polyol použitý pro výrobu chemického pojiva neobsahuje fenol a formaldehyd. To vyúsťuje ve značné zlepšení pracovního prostředí včetně eliminace zasažení toxickými dýmy fenolu a formaldehydu.
4. Písek použitý jako zrnitý materiál s chemickým pojivem může být regenerován a znovu použit. Odpady z vyrobených forem používajících chemické pojivo mohou být recyklovány s minimálním nebo žádným rizikem toxicity na silniční díla a jako příměsi do betonu. Dále je předloženo pojivo v porovnání s pojivy běžně používanými ve slévárenství a brusírenství relativně netoxické.
5. Chemické pojivo může být použito ve stávajících fenolických a uretanových zařízeních pro postup bez sušení a postup se studenou komorou s minimálními nebo bez dalších nákladů.
6. Formy vyrobené za použití chemického pojiva lze charakterizovat značným snížením kouřových emisí během odlévání kovu a tepelného rozkladu v porovnání s formami vyrobenými za použití pojiva na základě systému s fenolickým polyolem a isokyanátem. To má za důsledek další ekologickou výhodu ve spojení s předloženým pojivem.

21.10.97

Příklady provedení

Charakteristika vynálezu bude popsána s odkazem na následující Příklady. Je nutno si uvědomit, že Příklady jsou míněny jako příklady a nesmějí být použity tak, aby omezovaly rozsah předloženého vynálezu.

V Příkladech jsou použity termíny, které označují tento význam:

1. B.O.S.: Založené na písku,
2. B.O.B.: Založené na pojivu,
3. S.T.: Doba za kterou lze formu rozebrat [Strip time],
4. W.T.: Doba zpracovatelnosti,
5. P.S.I.: Liber na čtvereční palec,
6. R.H.: Relativní vlhkost,
7. R.T.: Laboratorní/okolní teplota a
8. PBW: Hmotnostních dílů.

V Příkladech je použito těchto sloučenin:

1. MANCU-SAT řady A-400, složení polyolu je podrobně uvedeno v Tabulce 1,
2. MANCU-SAT řady A-700, složení polyolu je podrobně uvedeno v Tabulce 5,
3. MANCU-SAT řady B-500, složení polymerních MDI je podrobně uvedeno v Tabulce 2,
4. MANCU-SAT řady B-800, složení isokyanátu je podrobně uvedeno v Tabulce 6,
5. MANCU-SAT řady C-600, složení katalyzátoru je podrobně uvedeno v Tabulce 3,
6. MANCU-SAT řady C-900, plynný katalyzátor je dimethylethylamin,
7. Rubinate M, MDI je komerčně dostupný od ICI Americas Inc.,
8. Rubinate 1820, MDI je komerčně dostupný od ICI Americas Inc.,
9. PAPI 94, MDI je komerčně dostupný od Dow Chemical Compa-

21.10.97

ny,

10. MondurTM MR200 a MRS-5, isokyanát komerčně dostupný od Bayer Corporation,
11. RAP-B-025, komerčně dostupný od Mancuso Chemicals Limited (Niagara Falls, Ontario),
12. T-500, polyolester s hydroxylovým číslem 500,
13. Stepanol^R PS 4002, polyolester s hydroxylovým číslem 390-410 a komerčně dostupný od Stepan Company (Notthfield, Illinois),
14. RAP-A-015, fenolický polyol komerčně dostupný od Mancuso Chemicals Limited (Niagara Falls, Ontario),
15. SolvesoTM 100, 150 a 200ND, uhlovodíkové rozpouštědlo dostupné od Esso Chemical Canada (divize Imperial Oil Limited),
16. Triethylamin, katalyzátor,
17. Dimethylbenzylamin, katalyzátor,
18. D.B.E., dibazický ester, methylester kyseliny adipové, glutarové, jantarové, komerčně dostupný od E.I. DuPont de Numours and Company,
19. SY, SylphatTM, mastná kyselina tallolejová komerčně dostupná od Hercules Chemicals,
20. Diacetonalkohol, rozpouštědlo a
21. IPA, isopropylalkohol, rozpouštědlo.

21.10.97

TABULKA 1

Složka (PBW)	Označení				
	A-401	A-402	A-403	A-406	A-407
T-500	90	80	65	55	55
Diacetonalkohol	-	-	-	-	10
Solvesso TM 200ND	-	-	25	-	10
IPA	-	-	10	25	15
Solvesso TM 150	-	20	-	20	10

TABULKA 3

Složka (PBW)	Označení		
	C-601	C-602	C-603
4-fenylpropylpyridin	25	50	-
Benzyldimethylamin	-	-	100
Solvesso TM 100	75	50	-

21.10.97

-20-

TABLE 2

	Cement											
	P-501	P-502	P-503	P-504	P-505	P-506	P-507	P-508	P-509	P-510		
CEMENT (mm)												
PORT 94	100	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-
POLYMER 1000	-	100	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-
POLYMER M	-	-	100	-	-	90	-	-	-	-	-	-
MULTI-MIX 000	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	90
MULTI-MIX	-	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-
MULTI-MIX 1-F	-	-	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-
Poly-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	-	-
POLYMER 100	-	-	-	10	10	10	45	45	45	45	90	90

PŘÍKLADY 1-15

Pro všechny příklady 1-15 byl použit postup bez sušení. Nejprve byla připravena formovací směs předběžným smísením zrnitého materiálu a polyolu. Mísení se provádělo po dobu asi 1,5 minut. Potom byl ke směsi přidán isokyanát a pokračováno v mísení po dalších 1,5 minuty. Druh a množství zrnitého materiálu, katalyzátoru, polyolu a isokyanátu je podrobně uvedeno v Tabulce 4.

Formovací směs byla nalita do formy pro pevnostní zkoušky č. 696 s 12 dutinami. Obecně je forma pro tato tělesa navržena pro studium samovytvrzování nebo na vzduchu vytvrzovaných systémů pojiv. Forma je konstruována ze čtyř částí pro tří-dutinová, jednopalcová pevnostní tělesa umístěná vedle sebe v dřevěném rámu. Každá ze třídutinových hliníkových forem je dělená pro snadné vyjímání těles vzorků.

Jak je v tomto oboru známo, lze formu č. 696 používat pro zhotovení vzorků k měření postupného vytvrzování a nabývání pevnosti v závislosti na čase. Zhotovováním vzorků v různých časových intervalech po jejich vyjmutí z mísicího zařízení lze na základě zkoušky meze pevnosti v tahu stanovovat čas jejich zpracovatelnosti nebo čas zpracovatelnosti směsi. Měření meze pevnosti v tahu zkušebního tělesa [dogbone] či "osmičky" [bumbbell] (norma American Foundrymen's Society (AFS)) tak umožňuje předpovědět/ohadnout vhodnost chemického pojiva pro aktuální aplikaci při zhotovování forem a jader. Zkoušky byly provedené v Příkladech 1-15 v souladu s kapitolou 15 Příručky pro zkoušení forem podle AFS [AFS Mold and Core Test Handbook] (The American Foundrymen's Society, Des Plaines II), jejíž obsah je uveden v odkazech.

Za použití zařízení pro zkoušení pevnosti č. 612 [No. 612 Tensile Tester] tak byla zkoušena mez pevnosti v tahu každé-

ho vzorku. Použitým přístrojem bylo motoricky poháněné zkušební zařízení schopné zkoušet vzorky jednopalcové tloušťky zhotovené podle normy AFS až do 1200 psi [liber na čtvereční palec]. Tahová síla byla stejnoměrná a zkušební zařízení bylo schopno dosáhnout maximálního rozsahu během 40 sekund.

Pro Příklady 1-10 jsou výsledky meze pevnosti v tahu každého vzorku při měnícím se času po vyjmutí z mísicího zařízení uvedeny v Tabulce 4A (jako průměr ze tří zkoušek). Pro Příklady 11-15 jsou hodnoty meze pevnosti v tahu každého vzorku při měnícím se čase po vyjmutí z mísicího zařízení uvedeny v Tabulce 4B (jako průměr ze tří zkoušek). Výsledky uvedené v Tabulkách 4A a 4B ukazují, že složení použité v Příkladech je vhodné k výrobě slévárenských forem za různých podmínek obvyklých ve slévárnách. Byla v nich skutečně vyrobena řada slévárenských forem a odlitků.

PŘÍKLAD 16

Pro tento Příklad byl polyolester složen z 90 PBW Stepanolu^R PS-4002 a 10 hmotnostních dílů diacetonalkoholu. Použitým isokyanátem byl MANCU-SAT B-506 (viz Tabulku 2) a použitým katalyzátorem byl MANCU-SAT C-602. Metodika použitá v Příkladech 1-15 byla pro zhotovení vzorků zkušebních tělísek a "osmiček" zopakována za použití písku Lake AFS č.50. Složky byly použity v těchto množstvích:

<u>Složka</u>	<u>Množství (g)</u>
Polyol	18,75
Isokyanát	18,75
Katalyzátor	2,24
Písek	3000

Zkoušky pevnosti vzorků byly prováděny metodou popsanou výše u Příkladu 1-15. Výsledky jsou následující:

21.10.97

<u>Čas</u>	<u>Pevnost v tahu (psi)</u>
15 minut	135,3
1 hodina	167,3
24 hodin	173,3

Tyto výsledky ukazují, že dobrá slévárenská forma může být vyrobena na základě formovací směsi sestávající ze složek v tomto Příkladu uvedených.

PŘÍKLAD 17

V tomto Příkladu byl použit studený postup. Polyolester obsahoval 70 hmotnostních dílů T-500, 13,7 hmotnostních dílů D.B.E., 14,7 hmotnostních dílů diacetonalkoholu, 1,0 PBW SY a 0,3 hmotnostních dílů silanu Z6040 (epoxysilan) nebo silanu A1120 (aminosilan). Isokyanát se skládal ze 100 hmotnostních dílů PAPI 94 a 0,6 hmotnostních dílů BPOD (benzenfosforochlorid). Použitý katalyzátor byl trimethylamin zředěný plynným dusíkem. Jako zrnitý materiál byl použit písek Lake AFS č.50.

Složky polyolesteru, isokyanátu a písku byly umístěny do mísičního zařízení v těchto množstvích:

<u>Složka</u>	<u>Množství (g)</u>
Směs pro polyolu	30
Směs pro isokyanát	30
Písek	4000

Po odpovídajícím promísení složek byly tyto převedeny do upravené studené komory s tryskami pro vpouštění plynu do každého oddělení vzorku. Takto promísené složky byly převedeny do soustavy forem a směsí, v každém oddělení pro vzorek byl po dobu 5 sekund ponechán difundovat plynný katalyzátor. Po tom byl každý vzorkový oddíl propláchnut po dobu 15 se-

kund vzduchem.

Zkouška pevnosti vzorku byla provedena za použití metodiky popsané výše v Příkladech 1-15. Výsledky uvedené jako průměr meze pevnosti v tahu ze dvou zkoušek jsou tyto:

<u>Čas</u>	<u>Pevnost v tahu (psi)</u>
Ihned	76
5 minut	67
1 hodina	59
24 hodin	70

Tyto výsledky ukazují, že použitelnou slévárenskou formu lze zhotovit na základě formovací směsi sestávající ze složek použitých v tomto Příkladu.

PŘÍKLADY 18-22

V těchto Příkladech byl pro studenou komoru použit postup podle normální metody popsané v Příkladu 17. Složky polyolu použité v těchto Příkladech byly z řady A-700 a jsou uvedeny v Tabulce 5.

TABULKA 5

	<u>Označení</u>		
<u>Složka (hm.d.)</u>	<u>A-700</u>	<u>A-701</u>	<u>A-702</u>
T-500	65	65	80
Solvesso TM 200ND	25	25	15
IPA	10	9,8	4,8
Silan 6040	-	0,2	0,2

21.10.97

Složení isokyanátu použitého v těchto Příkladech se skládalo z látek řady B-800 a je uvedeno v Tabulce 6.

TABULKA 6

Složka (hm.d.)	Označení			
	8-800	B-801	B-802	B-803
Mondur TM MR200	-	-	100	95
Mondur TM MR	85	-	-	-
Mondur TM MRS-5	-	100	-	-
Petrolej	5	-	-	-
Solvesso TM 100	15	-		5

Typ a množství zrnitého materiálu, katalyzátoru, polyolu a isokyanátu použitého v těchto Příkladech je podrobně uvedeno v Tabulce 7. Metodika a zkušební postup popsany v Příkladu 17 byl pro tyto Příklady zopakován. Výsledky ze zkoušení pevnosti lze najít v Tabulce 7; ukazují, že formovací směs lze připravit ze složek použitých v těchto Příkladech. V úvahu je nutno vzít skutečnost, že příklady zde popsaného předloženého vynálezu nikterak neomezují vynález vzhledem k těmto příkladům a že podle zkušeností mohou být použity i jiné alternativy bez toho, aniž by byl omezen rozsah vynálezu podle definice přiloženého nároku. Například osoby kvalifikované v oboru chápou, že slévárenské formy nebo jádra vyrobená za použití předloženého chemického pojiva mohou být patřičně podrobeny omytí.

21.10.97

[illegible][illegible]

21.10.97

ТАБЛИЦА 4В

Эксп. № / Эксп. условия	Раствор (г/г) (г/г)	Температура (град. С) (град. С)	Вязкость (г/г) (г/г)	У. Т. (град. С) (град. С)	С. Т. (град. С) (град. С)	Мед. проницаемость (г/г) (г/г)	
						20 град. С	24 град. С
11. Табл. 37С 2,50	А-402 0,605	В-507 0,605	С-602 6,0	4	8	160	180
12. Табл. 37С 2,50	А-402 0,605	В-508 0,605	С-602 6,0	7	9	100	125
13. Табл. 37С 2,50	А-402 0,605	В-509 0,605	С-600 6,0	9	10	80	110
14. Табл. 37С 2,50	А-402 0,605	В-510 0,605	С-602 6,0	2,5	2,5	120	140
15. Табл. 37С 2,50	А-402 0,605	В-510 0,605	С-602 6,0	2,5	2,5	100	120

21.10.97

TABLE 7

Depth (m)	Polymer (% w/w) (P03)	Temperature (°C) (P03)	Polymer (% w/w) (P03)	Mass collected (g)		
				1	2	3
18	2-700 0.75	2-904 0.75	0-900	47	104	109
19	2-700 0.75	2-904 0.75	0-900	57	146	150
20	2-700 0.75	2-902 0.75	0-900	44	205	-
21	2-702 0.75	2-902 0.75	0-900	69	75	101
22	2-704 0.825	2-907 0.825	0-900	61	220	194

Průmyslová využitelnost

Vynález je využitelný ve slévárenském. brusírenském průmyslu. ve stavebnictví a při výrobě žáruvzdorných materiálů.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Chemické pojivo vyznačující se tím, že obsahuje polyolester, isokyanát, a katalyzátor schopný katalyzovat reakci mezi polyolesterem a isokyanátem.
2. Chemické pojivo podle nároku 1 vyznačující se tím, že obsahuje polyolester s hydroxylovým číslem v mezích od asi 200 do asi 600.
3. Chemické pojivo podle nároku 1, vyznačující se tím, že polyol obsahuje polyhydroxyfunkční skupinu odvozenou od sloučeniny obsahující hydroxyl.
4. Chemické pojivo podle nároku 3 vyznačující se tím, že se sloučenina s hydroxylem volí ze skupiny látek jako je 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,2-cyklohexandimethanol, 1,3-cyklohexandimethanol, 1,4-cyklohexandimethanol, kyselina dimethylolpropionová, dipropylenglykol, ethylenglykol, 1,6-hexandiol, hexylenglykol, neopentylglykol, 1,5-pentandiol, propylenglykol, tetraethylenglykol, triethylenglykol, trimethylenglykol, trimethylpentandiol, glycerin, trimethylolethan, trimethylolpropan, pentaerythritol a směsí dvou nebo více těchto látek.
5. Pojivo podle nároku 1, vyznačující se tím, že se isokyanát volí ze skupiny látek jako je 1,6-hexamethylendiisokyanát, 1,4-butylendiisokyanát, furfurylidendiisokyanát, 2,4-toluendiisokyanát, 2,6-toluendiisokyanát, 2,4'-difenylnmethandiisokyanát, 4,4'-difenylnmethandiisokyanát, 4,4'-difenylpropandiisokyanát, 4,4'-difenyl-3,3'-dimethylmethandiisokyanát, 1,5-naftalendiisokyanát, 1-methyl-2,4-diisokyanát-5-chlorbenzen, 2,4-diisokyanáto-s-triazin, 1-methyl-2,4-diisokyanátocyklohexan, p-fenylendiisokyanát, m-fenylendiisokyanát, 1,4-naftalendiisokyanát, dianisidin-

diisokyanát, ditolylendiisokyanát, 1,4-xylendiisokyanát, 1,3-xylylendiisokyanát, bis- (4-isokyanátofenyl)methan, bis-(3-methyl-4-isokyanátofenyl)methan, polymethylenpoly-fenylpolyisokyanát a jejich směsi.

6. Pojivo podle nároku 1, vyznačující se tím, že se isokyanát volí ze skupiny látek jako je 2,4-toluendiisokyanát, 2,6-toluendiisokyanát a jejich směsi.
7. Pojivo podle nároku 1, vyznačující se tím, že isokyanát se volí ze skupiny látek jako je 2,4-difenylmethandiisokyanát, 4,4'-difenylmethandiisokyanát a jejich směsi.
8. Pojivo podle nároku 1, vyznačující se tím, že isokyanát je směs sestávající z asi od 15 do asi 25 procent hmotnostních 2,4-difenylmethandiisokyanátu a od asi 75 do asi 85 procent hmotnostních 4,4'-difenylmethandiisokyanátu.
9. Pojivo definované v nároku 1, vyznačující se tím, že se volí katalyzátor ze skupiny látek sestávající z N,N-dimethylaminoethanolu, N,N-dimethylcyklohexylaminu, N-methyldicykloxexylaminu, bis- (2-dimethylaminoethyl)-etheru, N,N,N',N',N''-pentamethyldiethylentriaminu, N,N-dimethylbenzylaminu, N,N-dimethylacetylaminu, diaminobicyklooktanu, oktoátu draselného, octanu draselného, oktoátu cínatého, dibutylcín-dilaurátu, dibutylcínmerkaptidu, dibutylcínthiokarboxylátů, dioktylcínthiokarboxylátů, fenylmerkuripropionátu, imidazolů, substituovaných imidazolů, oktoátu olovnatého, solí alkalických kovů, uhličitanu vápenatého, acetylacetonátu železitého a 4-alkylpyridinů, kde alkylová skupina má od jednoho do čtyřech uhlíkových atomů.
10. Pojivo podle nároku 1, vyznačující se tím, že se 4-alkylpyridin volí ze skupiny sestávající z fenylpyridinu, akridinu, 2-methoxypyridinu, pyridazinu, 3-chlorpyridinu,

chinolinu, 4,4-dipyridinu, 1,4-thiazinu a 4-fenylpropylpyridinu.

11. Pojivo podle nároku 1, vyznačující se tím, že katalyzátorem je 4-fenylpropylpyridin.
12. Pojivo podle nároku 1, vyznačující se tím, že se katalyzátor volí ze skupiny látek sestávající z triethylaminu, dimethylethylaminu, trimethylaminu, a jejich směsí.
13. Pojivo podle nároku 1, vyznačující se tím, že polyolester je na bázi diethylenglykolu a polyethylentereftalátu.
14. Formovací směs vyznačující se tím, že obsahuje zrnitý materiál, a chemické pojivo podle nároku 1, sestávající z polyolesteru, isokyanátu a katalyzátoru schopného katalyzovat reakci mezi polyolesterem a isokyanátem.
15. Formovací směs podle nároku 14, vyznačující se tím, že polyolester má hydroxylové číslo v oboru od asi 200 do asi 600.
16. Formovací směs podle nároku 14, vyznačující se tím, že polyolester obsahuje polyfunkční skupinu odvozenou od sloučeniny s hydroxylem.
17. Formovací směs podle nároku 14, vyznačující se tím, že se sloučenina obsahující hydroxyl volí ze skupiny látek sestávající z 1,3-butandiolu, 1,4-butanddiolu, 1,2-cyklohexandimethanolu, 1,3-cyklohexandimethanolu, 1,4-cyklohexandimethanolu, kyseliny dimethylolpropionové, dipropylenglykolu, ethylenglykolu, 1,6-hexandiolu, hexylenglykolu, neopentylglykolu, 1,5-pentandiolu, propylenglykolu, tetraethylenglykolu, triethylenglykolu, trimethylenglykolu, trimethylpentandiolu, glycerinu, trimethylo-

21.10.97

lethanu, trimethylolpropanu, pentaerythritolu a směsi dvou nebo více těchto látek.

18. Formovací směs podle nároku 14, vyznačující se tím, že se isokyanát volí ze skupiny látek jako je 1,6-hexamethylen-diisokyanát, 1,4-butylen-diisokyanát, furfurylidendiisokyanát, 2,4-toluendiisokyanát, 2,6-toluendiisokyanát, 2,4'-difenylmethandiisokyanát, 4,4'-difenylmethandiisokyanát, 4,4'-difenylpropandiisokyanát, 4,4'-difenyl-3,3'-dimethylmethandiisokyanát, 1,5-naftalendiisokyanát, 1-methyl-2,4-diisokyanát-5-chlorbenzen, 2,4-diisokyanáto-s-triazin, 1-methyl-2,4-diisokyanátocyklohexan, p-fenylendiisokyanát, m-fenylendiisokyanát, 1,4-naftalendiisokyanát, dianisidin-diisokyanát, ditolylendiisokyanát, 1,4-xylendiisokyanát, 1,3-xylylendiisokyanát, bis-(4-isokyanátofenyl)methan, bis-(3-methyl-4-isokyanátofenyl)methan, polymethylenpolyfenylpolyisokyanát a jejich směsi.
19. Formovací směs podle nároku 14, vyznačující se tím, že se isokyanát volí ze skupiny sestávající z 2,4-toluendiisokyanátu, 2,6-toluendiisokyanátu a jejich směsi.
20. Formovací směs podle nároku 14, vyznačující se tím, že se isokyanát volí ze skupiny sestávající z 2,4-difenylmethandiisokyanátu, 4,4'-difenylmethandiisokyanátu a jejich směsi.
21. Formovací směs podle nároku 14, vyznačující se tím, že isokyanát je směsí sestávající z asi od 15 do asi 25 % hmotnostních 2,4'-difenylmethandiisokyanátu a asi od 75 do asi 85 % hmotnostních 4,4'-difenylmethandiisokyanátu.
22. Formovací směs podle nároku 14, vyznačující se tím, že se isokyanát volí ze skupiny sestávající z N,N-dimethylaminoethanolu, N,N-dimethylcyklohexylaminu, N-methyldicyklo-

hexylaminu, bis-(2-diethylaminoethyl)etheru, N,N,N',N',N''-pentamethyldiethylentriaminu, N,N-dimethylbenzylaminu, N,N-dimethylacetylaminu, diaminobicyklooktanu, oktoátu draselného, octanu draselného, octanu cínatého, dibutylcíndilaurátu, dibutylcínmerkaptidu, dibutylcínthiokarboxylátů, dioktylcínthiokarboxylátů, fenylmerkuriumpropionátu, imidazolu, substituovaných imidazolů, oktoátu olovnatého, solí alkalických kovů, uhličitanu vápenatého, acetylacetonátu železitého a 4-alkylpyridinů, kde má alkylová skupina od jednoho do čtyřech atomů uhlíku.

23. Formovací směs podle nároku 14, vyznačující se tím, že se 4-alkylpyridiny volí ze skupiny sestávající z fenylpyridinu, akridinu, 2-methoxypyridinu, pyridazinu, 3-chlórpyridinu, chinolinu, 4,4-dipyridinu, 1,4-thiazinu a 4-fenylpropylpyridinu.
24. Formovací směs podle nároku 14, vyznačující se tím, že katalyzátorem je 4-fenylpropylpyridin.
25. Formovací směs podle nároku 14, vyznačující se tím, že látkou na bázi polyolesteru je diethylenglykol a polyethylentereftalát.
26. Způsob zpracování formovací směsi podle nároků 14 až 25 pro přípravu soudržné formy se vyznačuje tím, že se připraví formovací směs sestávající ze zrnitého materiálu a chemického pojiva podle nároku 1 až 13, které sestává z polyolesteru, isokyanátu a katalyzátoru schopného katalyzovat reakci mezi polyolesterem a isokyanátem, z této směsi se vytvaruje forma a vytvrdí se.