

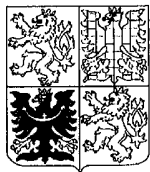
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 720

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **03.09.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **04.09.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19738755**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.07.2000**
(Věstník č. 7/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/05581**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/11686**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 G 8/24

C 08 G 18/54

B 22 C 1/22

(71) Přihlašovatel:
ASHLAND-SÜDCHEMIE-KERNFEST GMBH,
Hilden, DE;

(72) Původce:
Werner Andreas, Düsseldorf, DE;
Koch Diether, Mettmann, DE;

(74) Zástupce:
Kania František Ing., Mendlovo nám. 1a, Brno, 60300;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Fenolová pryskyřice a pojivo pro výrobu forem a
jader způsobem "fenolová pryskyřice -
polyuterhan"**

(57) Anotace:

Fenolová pryskyřice a pojivo obsahující uvedenou pryskyřici, přičemž pojivo je zvláště vhodné ve slévárenství na zhotovování licích forem a licích jader. Fenolová pryskyřice se připraví kondenzací fenolů s aldehydy a další surovinovou složkou je směs látek, odpadající při výrobě bisfenolu, tak zvaný bifenolový -A-dehet.

Fenolová pryskyřice a pojivo pro výrobu forem a jader způsobem "fenolová pryskyřice – polyurethan"

Oblast techniky

Vynález se týká fenolové pryskyřice a pojiva, obsahujícího fenolovou pryskyřici, které je ve slévárenství vhodné na výrobu licích forem a jader. Popisuje se fenolová pryskyřice, která se získá kondenzací fenolů s aldehydy, přičemž kromě fenolů se jako surovina použije směs látek, která odpadá jako výrobní odpad při výrobě bisfenolu, označovaná jako bisfenolový dehet. Pojivo, v kterém část fenolů pryskyřičné složky je nahrazena bisfenolovým-A-dehtem má v porovnání s fenolformaldehydovou pryskyřicí bez této přísady neočekávaně významně lepší tepelnou odolnost.

Dosavadní stav techniky

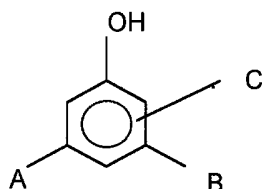
Pro výrobu licích jader a licích forem je dnes v slévárenství na výběr celá řada různých postupů. Pro sériovou výrobu jader se jako pojivo převážně používají umělé pryskyřice. Mezi známými postupy mají hlavní místo postupy, využívající vytvrzování plynem, zvláště postup, známý jako "Ashland-Cold-Box".

V uvedeném postupu Ashlandského systému se "studenou krabicí" (za studena) se jedná o dvousložkový systém, který obsahuje jako jednu složku polyoly s nejméně dvěma hydroxy skupinami v molekule a jako další složku polyisokyanáty, které mají nejméně dvě isokyanátové skupiny v molekule. Uvedené dvě složky se ve formě roztoku zamíchají do zrnité formovací hmoty (= agregát; nejčastěji písek) a přidáním katalyzátoru se vyvolá vytvrzení. Patent US-A – 3,409,579 popisuje dvousložkové pojivo, které obsahuje jako jednu složku roztok pryskyřice a druhou složku tvoří vytvrzovač.

Pryskyřičnou složku pojiva podle patentu US-A-3,409,579 tvoří fenolová pryskyřice benzyletherového typu a kombinace organických rozpouštědel. Podle patentu USA a EP-A-0,183,782 se fenolová pryskyřice výhodně získá katalyzovanou reakcí fenolů a formaldehydů; jako katalyzátory slouží ionty dvojmocných kovů, rozpuštěné v reakčním prostředí. Fenolová pryskyřice benzyl-etherového typu (označovaná též jako resol) se v kyselém prostředí liší od kondenzovaných novolaků lepší rozpustností, sníženou viskozitou, tedy vlastnostmi, které mají základní význam při posuzování vhodnosti použití do pojivových systémů pro způsob "fenolová pryskyřice – polyurethan". Fenolová pryskyřice benzyletherového typu má v uvedeném systému také i vyšší reaktivitou.

Vytvrzovací složka obsahuje tekutý polyisokyanát s nejméně dvěma isokyanátovými skupinami v molekule. Obě uvedené složky se dokonale promíchají s žáruvzdorným materiálem (nelépe s křemenným pískem) a tímto způsobem připravená směs se upraví do požadovaného tvaru.

Podle patentu US-A-3,409, 579 se vytvarovaná písková směs vytvrzuje plynným, do hmoty formy pronikajícím aminem. Podle patentu US-A-3,676,392 se vytvrzení formy dosahuje účinkem zásad s hodnotou pH mezi 7 a 11 (jsou popsány D. D. Perrinem v: *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solutions*, Butterworth, Londýn 1965). Také podle patentu US-A-3,676,392 jsou jako fenolové pryskyřice výhodné kondenzační produkty fenolů, které mají obecný vzorec



v kterém A, B a C znamenají vodík, alkylové skupiny, alkoxylové skupiny nebo halogeny, s aldehydy, které mají obecný vzorec



v kterém R' je vodík, nebo alkylová skupina s 1 až 8 atomy uhlíku.

Kondenzační reakce fenolu (fenolů) s aldehydem (aldehydy) probíhá v kapalně fázi, obvykle při teplotách pod 130 °C v přítomnosti katalytických koncentrací rozpuštěných kovových iontů v reakčním prostředí. Příprava a vlastnosti tímto způsobem získané fenolové pryskyřice je podrobně popsána v patentu US-A-3,485,797. Použití substituovaných fenolů je popsáno například v EP-A-183 782. Jako zvlášť výhodné fenoly jsou uvedeny *ortho*-kresol a *para*-nonylfenol.

V patentu US-A-3,904,559 je zveřejněné slévarenské pojivo, v kterém polyolová složka obsahuje směs bisfenolu a polyetherpolyolu. EP-A-2 898 popisuje polyolovou složku pro pojivový systém, tvrdnoucí při teplotě místnosti; uvedená složka obsahuje bisfenol a fenol-terpenovou složku. V EP-A-40 497 je uveřejněna fenol-ketonová pryskyřice, která se získává reakcí fenolů nebo thiofenolů s ketony a aldehydy.

Použití bisfenolového-A-dehtu jako suroviny na pojivo podle způsobu „hot-box“ se popisuje v patentech US-A-3,318,840 a US-A-5,607,986. Pojivo obsahuje furanovou pryskyřici,

furfurylalkohol a polyvinylacetát. Na dosažení vyšších tahových pevností formovací směsi se použil bisfenolový-A-dehet. Za tepla vytvrzující se „hot-box“ pojivo má v porovnání s pojivem z fenolové pryskyřice a polyurethanu, které se vytvrzuje za studena, celou řadu nevýhod. Zvláště je to delší výrobní cyklus a s tím spojená nižší produktivita.

Patent US-A-4,337,344 popisuje přípravu fenolové pryskyřice s bisfenolovým-A-destilačním zbytkem a formaldehydem postupem kyselý katalýzy. Tímto způsobem připravená pryskyřice se označila jako novolaková pryskyřice. Tímto materiálem se při zvýšené teplotě obalil písek. Obalený písek s přidáním hexamethylentetraminem se vložil do formovacího přípravku a forma se vytvrdila při přibližně 250 °C. Tento postup se označuje jako Croningův proces nebo také jako skořepinový (shell-mould) proces. Vyrobené tělo formy má vyšší pevnost v ohybu (za studena) a odolnost vůči vzniku trhlin.

Fenolová pryskyřičná složka pojiva v fenol-polyurethanovém způsobu se obvykle použije ve formě roztoku v jednom nebo ve více organických rozpouštědlech tak, jak je popsáno dále v popisu vynálezu.

Druhá složka známého pojiva obsahuje alifatický, cykloalifatický nebo aromatický polyisokyanát, výhodně s 2 až 5 isokyanátovými skupinami v molekule. Může se použít i směs polyisokyanátů. Uvedené polyisokyanáty nebo jejich roztoky v organických rozpouštědlech se použijí v koncentracích, které dovolují zvládnout vytvrzovací proces.

Stálým problémem pojiva na benzyetherpolyol-polyurethanovém základu je často jeho nedostatečná tepelná stálost. Určitý stupeň tepelného rozkladu pojiva je ale vítaný, protože se potom usnadní odstranění formovací hmoty z kovového odlitku. Časný tepelný rozklad pojiva vede ale k praskání formovací hmoty a vzniku trhlin. Do trhlin může vnikat tekutý kov a vznikají tak zvané nárosty nebo výronky. Erozi může žhavý kov také formovací hmotu odplavovat. Od pracovního povrchu formy se také může odloupnout vrstva formovací hmoty. Takový případ povrchové vady odlitku označujeme potom jako vznik zálup. Vyšší tepelnou odolností je možné snížit výskyt všech uvedených vad nebo úplně zamezit jejich vzniku.

V patentovém spisu US-A-4,546,124 je navrženo zvýšení tepelné odolnosti fenolové pryskyřice alkoxyací. I když se tímto postupem dosáhne určitého zlepšení, problém není vyřešen.

Proto se tento vynález týká pojiva na lící formy a lící jádra a poskytuje řešení, které překonává problém časného tepelného rozkladu, případně tento problém minimalizuje.

Autoři vynálezu vyřešili tento úkol na základě nepředpokládaného zjištění, že pojivo na základě fenolové pryskyřice, v které kromě jednoho nebo více fenolů a jednoho nebo více aldehydů je ještě směs bisfenolů a vyšších kondenzačních a substitučních produktů bifenolů, nepodléhá při použití zřetelnému tepelnému rozkladu.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je fenolová pryskyřice, připravitelná přeměnou jednoho nebo více nesubstituovaných nebo substituovaných fenolů s jedním nebo více aldehydy, kde se k přeměně navíc použije bisfenolový-A-dehet.

Vynález dále zahrnuje také použití této fenolové pryskyřice jako fenolové pryskyřičné složky pojiva pro fenol-polyurethanový proces na přípravu licích forem a licích jader.

Vynález dále zahrnuje pojivo pro fenol-urethanový proces přípravy licích forem a licích jader; uvedené pojivo obsahuje jako fenol- pryskyřičnou složku fenolovou pryskyřici, která je předem určená a polyisokyanát.

Vynález nakonec zahrnuje způsob výroby licích forem a licích jader, který zahrnuje kroky:

- smíchání předem určeného pojiva s formovací hmotou,
- zpracování směsi na licí formu nebo licí jádro a
- vytvrzení pojiva vytvrzováním plynem nebo vytvrzováním za studena.

Fenolové pryskyřice podle vynálezu jsou výhodně resoly (benzyletherové pryskyřice), které se připraví přeměnou složek v přítomnosti katalyzátoru (dvojmocné kovy), s výhodou octanu zinečnatého, a na rozdíl od kyselou katalýzou vyráběných novolaků, jsou vhodné jako fenolová pryskyřičná složka pro způsob lití technikou "cold-box" (za studena).

Pojivo pro techniku lití "cold-box", založené na resolové fenolové pryskyřici a polyurethanu prochází při zahřívání termoplastickou fází, při níž termicky disociují urethanové vazby (A. Knop, W. Scheib, Chemistry and Application of Phenolic Resins, Springer-Verlag, Berlin 1979, strana 57). Neočekávaně se zjistilo, že přítomností bisfenolového-A-dehtu v tomto systému je možné docílit vyšší pevnost v termoplastické fázi i po ní.

Na rozdíl od resolů se u novolaků (Croningovy pryskyřice) po vytvrzení s hexamethylenetetraminem jedná o duroplasty (termosety), které nepodléhají deformaci teplem a jsou přiměřeně křehké. Na snížení křehkosti se v mnoha případech přidávají termoplastické přísady (A. Knop, W. Scheib, Chemistry and Application of Phenolic Resins, Springer-Verlag, Berlin 1979, strana 204). Použití bisfenolového-A-dehtu k dosažení vyšší flexibility (nižší křehkosti a tím náchylnosti na tvoření trhlin) je v tomto případě zřejmé. Tyto celkem jiné účinky nebo mechanismus účinků v Croningově procesu nepoukazují však na výhodné účinky bisfenolového-A-dehtu v resolech.

Směs bisfenolů a vyšších kondenzačních a substitučních produktů bisfenolů, které se používají na výrobu fenolové pryskyřičné složky pojiva podle vynálezu, jsou odpadním

produktem destilace bisfenolu-A a jsou v dalším textu označovány jako bisfenolový-A-dehet. Bisfenolový-A-dehet je při teplotě místnosti tuhá látka a má teplotu měknutí 70 až 80 °C.

Bisfenolová-A-dehtová složka obvykle obsahuje mezi 10 a 50 hmotnostních % 4,4'-isopropylidendifenolu (4,4' nebo *p,p'*-bisfenol), mezi 3 a 20 hmotnostních % *o*-[1-(4-hydroxyfenyl)-1-methylethyl]fenolu (2,4' nebo *o,p'*-bisfenol) a mezi 0,1 a 0,5 hmotnostních % 2,2'-isopropylidendifenolu (2,2' nebo *o,o'*-bisfenol). Vedle uvedených obsahuje mezi 1 a 10 hmotnostních % fenolu a větší množství výše kondenzovaných produktů, hlavně dimerů, trimerů a polymerů bisfenolů a substituovaných sloučenin. Obvykle se použije bisfenolový-A-dehet s až 40 hmotnostních % fenolu a s až 20 hmotnostních % vody, aby byl čerpatelný i při teplotách nižších jako 100 °C.

Neočekávatelně se zjistila významně lepší tepelná odolnost fenolové pryskyřice, která jako složku obsahuje bisfenol-A-dehet, v porovnání s dosud běžným, jen na fenolu založeným pojivem. Toto zjištění nebylo očekávatelné, protože záměna bisfenolového-A-dehtu za čistý bisfenol-A (viz příklad 2) nevedla k získání použitelné fenolové pryskyřice, protože fenolová pryskyřice s čistým bisfenolem-A se v obvyklé kombinaci rozpouštědel odděluje od rozpouštědla.

Fenolová složka může vedle fenolu obsahovat také různé substituované fenoly. Přitom je možné použít mnoho různých substituentů a je důležité, aby substituent (substituenty) v *orto*- a *para*- polohách neznemožňovaly polymeraci aldehydů s fenoly.

Pro přípravu fenolové pryskyřice podle vynálezu se použije bisfenolový-A-dehet v množství 1 až 85 hmotnostních %, s výhodou od 8 do 80 hmotnostních % a nejvýhodněji od 20 do 75 hmotnostních %, vyjadřované na celkové množství použitého fenolu, aldehydu a bisfenolového-A-dehtu dohromady. Místo technického bisfenolového-A-dehtu možno použít také jinou cestou vyrobené směsi látek, které mají v podstatě vpředu uvedené složení bisfenolového-A-dehtu.

Fenolová složka a bisfenolová-A-dehtová složka reaguje s aldehydy na fenolové pryskyřice, s výhodou na fenolové pryskyřice benzyletherového typu (viz patent US-A-3,409,579 a EP-A-0 183 782). Reakce je katalyzována ionty dvojmocných kovů. Výhodné je použití například naftenátu olovnatého nebo octanu zinečnatého jako katalyzátorů, rozpustných v reakčním prostředí. V reakci použité aldehydy mohou obsahovat jakýkoliv, pro přípravu fenolové pryskyřice vhodný, aldehyd, například formaldehyd, acetaldehyd, propionaldehyd, furfurylaldehyd a benzaldehyd. Výhodným aldehydem je formaldehyd ve formě vodního roztoku nebo jako tuhý paraformaldehyd.

Vedle výchozích látek fenolu, aldehydu a bisfenolového-A-dehtu lze použít také hydroxysloučeniny, například alkoholy. Při použití těchto sloučenin je výhodou jejich nízká polarita a tím i lepší rozpustnost připravené alkoxylované fenolové pryskyřice v použitých rozpouštědlech.

Hydroxysloučeniny se použijí v molárním poměru hydroxysloučeniny k fenolu od 0,04 do 1,75 ku 1, s výhodou od 0,1 do 1,5 ku 1 a nejvýhodněji od 0,4 do 1,5 ku 1.

Fenolové pryskyřice, které se použijí v pojivu podle u vynálezu musí být kapalné, nebo rozpustné v organických rozpouštědlech. Rozpustnost v organických rozpouštědlech je vítaná, neboť umožňuje rovnoměrné rozdělení pojiva na formovací písek. Dále je vítaná nepřítomnost vody, která reaguje s isokyanátovou složkou na nežádoucí vedlejší produkt. Bez vody nebo bezvodý v tomto textu znamená, že obsah vody v fenolové složce pryskyřice je menší než 5 hmotnostních %, s výhodou méně než hmotnostních 2 %.

"Fenolová pryskyřice" nebo "fenolická pryskyřice" se v tomto textu označuje reakční produkt fenolů a bisfenolů a vyšších kondenzačních produktů s aldehydy, v kterém konečný produkt reakce je směs organických sloučenin. Složení konečného produktu je závislé na specificky zvolených výchozích látkách, na poměrech uvedených látek a na reakčních podmínkách, například na druhu katalyzátoru, na reakční době a reakční teplotě a na vlivu přítomnosti rozpouštědel a dalších látek. Reakční produkt, to je fenolová pryskyřice je směsí různých molekul a může mít velice rozdílné obsahy adičních produktů, kondenzačních produktů a nespotřebovaných výchozích sloučenin, například fenolů, bisfenolů a/nebo aldehydů.

Fenolová pryskyřičná složka pojiva se použije rozpuštěná jako roztok v organickém rozpouštědle, nebo jako roztok v kombinaci organických rozpouštědel. Rozpouštědla jsou třeba k tomu, aby se složky pojiva uchovaly v dostatečně nízkém viskózním stavu. Tento stav je mimo jiné potřebný k rovnoměrnému smáčení formovacího písku (agregátu) a tím i jeho rovnoměrné smíchání s pojivem. Rozpouštědla mohou obsahovat nepolární aprotické rozpouštědlo, například aromatické uhlovodíky s vysokou teplotou varu (nejlépe ve formě směsí rozpouštědel) $> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, alifatické uhlovodíky s vysokou teplotou varu a estery mastných kyselin s dlouhým řetězcem. Jako polární sloučeniny se mimo jiné použijí estery s dostatečně vysokou teplotou varu, například v DE-A-27 59 262 popsáný "symetrický" ester, který má jak v kyselém zbytku, tak i v alkoholovém zbytku přibližně stejný počet uhlíkových atomů (z oblasti 6 až 13 uhlíkových atomů). Stejně se osvědčila směs dimethylesterů $\text{C}_4 - \text{C}_6$ - dikarboxylových kyselin, které se dále označují jako "dibazické estery" nebo krátce "DBE". Jako polární rozpouštědlo se též použily cyklické ketony.

Druhá složka pojiva obsahuje alifatické, cykloalifatické nebo aromatické polyisokyanáty, s výhodou se 2 až 3 isokyanátovými skupinami v molekule. Je možné použít i směsi polyisokyanátů. I když všechny polyisokyanáty mohou reagovat s fenolovou pryskyřicí za vzniku zesíťované polymerní struktury, s výhodou se použijí aromatické polyisokyanáty, přičemž výhodnější jsou polymethylen-polyfenylen-polyisokyanáty.

Uvedené polyisokyanáty nebo jejich roztoky v organických rozpouštědlech se použijí ve vhodných koncentracích tak, aby se mohlo ovlivňovat vytvrzování, obvykle v množství 10 až 500 hmotnostních %, vztažené na hmotnost fenolové pryskyřice. Výhodně se použije 20 až 300 hmotnostních % vztažené na stejný základ. K rozpuštění polyisokyanátů se s výhodou použije rozpouštědlo, obsahující aromatické nebo alifatické uhlovodíky s vysokou teplotu varu, nebo estery mastných kyselin s vysokou teplotou varu, případně směsi uvedených látek. Jako pomocné přísady se dále mohou použít silánové sloučeniny, například sloučeniny uvedené v EP-A-183 782. Další vhodné přísady jsou smáčecí prostředky a deriváty kyselin, popsané v uvedeném patentovém spisu na prodloužení životnosti písku.

Vytvrzení fenolových pryskyřičných-polyisokyanátových poživ se může provádět dvěma postupy: vytvrzováním plynem nebo vytvrzováním za studena.

Při vytvrzování plynem se složka fenolové pryskyřice a polyisokyanátová složka promísí s formovacím pískem a vytvrdí se proplyněním pomocí plynotvorného aminu.

Při studeném vytvrzování se obvykle do fenolové pryskyřičné složky přidá katalytické množství těžko těkavého terciárního aminu a tímto způsobem připravená směs se potom smíchá s isokyanátovou složkou a formovacím pískem. Vytvrzování nastane v průběhu minut.

Dále uvedené příklady lépe ozřejmují vynález bez toho, aniž by omezovaly jeho rozsah. V příkladech uváděné údaje o množství v "GT" znamenají hmotnostní díly, obchodní názvy jsou označeny "(H)".

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava fenolové pryskyřice

Do reakční nádoby, která je opatřena chladičem, teploměrem a míchadlem se dají fenol, formaldehyd, bisfenolový-A-dehet a octan zinečnatý v množství, uvedeném v tabulce I (v GT). Chladič je upravený jako zpětný chladič. Teplota se postupně zvyšuje na 105 až 115 °C a při této teplotě se směs ponechá až se dosáhne index lomu 1,559. Chladič se potom přestaví na atmosférickou destilaci a v průběhu hodiny se teplota upraví na 124 až 126 °C. Destiluje se až se

dosáhne index lomu 1,594. Potom se pokračuje v destilaci za vakua až do indexu lomu 1,600. Výtěžek byl 81 až 85 % z násady výchozích látek.

Tabulka I

Příklad	1	2	3	4	5	6
porovnávací příklad (není podle vynálezu)			podle vynálezu			
Fenol	458,1	360,1	415,4	360,8	191,4	110,9
bisfenolový-A-dehet			53,8	118,1	306,5	449,7
bisfenol-A		118,1				
Paraformaldehyd	197,7	176,8	186,4	176,8	157,9	95,1
octan zinečnatý	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Příklad 2

Příprava roztoků fenolové pryskyřice

Z fenolové pryskyřice, připravené v příkladu 1 se připravily roztoky dále uvedeného složení (tabulka II).

Tabulka II

Příklad	1	2	3	4	5	6
porovnávací příklad (není podle vynálezu)			podle vynálezu			
fenolová pryskyřice	57,0	57,0	57,0	57,0	57,0	57,0
DBE (H)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Solvesso 150 (H)	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7
amino nebo amidosilan	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

DBE = methylester dikarboxylové kyseliny; Solvesso 150 = C₁₀-C₁₂-aromatická směs

U fenolové pryskyřice 2 (porovnávací pokus s bisfenolem A) při ochlazení roztoku na teplotu místnosti nastalo fázové rozdělení. Tento roztok se už dále nepoužil.

Příklad 3

Příprava a zkouška směsí formovacího písku s pojivem

Na přípravu směsí formovacího písku s pojivy se použily výše uvedené roztoky fenolové pryskyřice a roztok isokyanátu následujícího složení:

70 hmotnostních dílů difenylmethandiisokyanátu (MDI technický)

29,8 hmotnostních dílů Solvesso 150 (H)

0,2 hmotnostních dílu chloridu kyseliny (oxychlorid fosforečný).

Křemenný písek, roztok fenolové pryskyřice a isokyanátový roztok se důkladně promíchaly v křídlové míchačce. Z těchto směsí se potom připravila zkušební tělíska podle DIN 52401 a zkušební tělíska na zkoušku BCIRA. Zkušební vzorky se potom 10 sekund udržovaly pod tlakem plynu 0,4 MPa (4 bary) dimethylisopropylaminu a potom se 10 sekund promývali proudem vzduchu. Složení směsí:

100 hmotnostní dílů křemenného písku H 32

0,8 hmotnostních dílu roztoku fenolové pryskyřice (1, 3, 4, 5, 6)

0,8 hmotnostních dílů isokyanátového roztoku.

Způsobem GF se stanovily ohybové pevnosti připravených zkušebních tělísek. Pevnost se stanovovala z čerstvých směsí ihned po přípravě (počáteční pevnosti) a potom po 1, 2 a 24 hodinách (konečná pevnost) po zhotovení. Kromě toho se stanovovala pevnost jádra, které bylo uloženo 24 hodin při 98 % vlhkosti.

Tabulka III

Příklad	1	3	4	5	6
porovnávací příklad (není podle vynálezu)	podle vynálezu				
pevnost ihned	155	135	145	115	145
1 hodina	265	240	240	255	305
2 hodiny	275	265	255	260	370
24 hodin	370	345	350	385	425
24 hodin, 98 % vlhkost	315	290	290	330	335

Z tabulky III je zřejmé, že jádra, zhotovená podle vynálezu mají ve všech případech srovnatelné pevnosti jako jádra s obvyklým pojivem (příklad v sloupci 1).

Příklad 4

Stanovení tepelné odolnosti

Na stanovení tepelné odolnosti vpředu popsaného pojiva se použila torzní zkouška BCIRA, kterou se hodnotí tvarová stálost tělíska za tepla (A. D. Morgan, E. W. Fasham: The BCIRA Hot Distortion Tester of Quality Control in Production of Chemically Bonded Sands, Trans. Am. Foundrym. Soc. 83, 73 (1975)) . Při této zkoušce se za stejných podmínek jako pro zkušební tělíska podle DIN 52401 připraví zkušební tělísko, ohřeje se plynovým plamenem a zaznamenává se deformace v závislosti na čase. Doba do ohnutí zkušebního tělíska je doba přetváření za tepla, to znamená čím delší je doba do porušení vzorku, tím větší je tepelná odolnost. Interpretaci křivek zkoušky BCIRA popisuje například G. C. Fountaine a K. B. Horton v Gieserei-Praxis 6, 73 (1992).

Tabulka IV

Příklad	1	3	4	5	6
porovnávací příklad (není podle vynálezu)	podle tohoto vynálezu				
přetvoření za tepla (sekundy)	35,6	36,2	38,6	39,0	41,7

Z tabulky IV je zřejmé, že už malý podíl přítomného bisfenolového-A-dehtu prodlužuje dobu přetvoření za tepla a tento vliv stoupá se zvyšujícím se podílem fenolového-A-dehtu v směsi.

(nároky určené k úplnému průzkumu, opravené na základě PCT/IPEA/409)

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Fenolová pryskyřice, připravitelná přeměnou jednoho nebo více nesubstituovaných nebo substituovaných fenolů s jedním nebo více aldehydy, v y z n a č u j í c í s e t í m, že k přeměně se navíc použije bisfenolový-A-dehet, nebo některá, jinou cestou připravená směs látek, složená z 10 až 50 hmotnostních % 4,4'-bisfenolu, 3 až 20 hmotnostních % 2,4'-bisfenolu a/nebo dimerů, trimerů a polymerů bisfenolů, přičemž se přeměna vykoná v přítomnosti solí dvojmocných kovů, jako katalyzátoru, a fenolová pryskyřice je resolová pryskyřice (benzyletherová pryskyřice).

2. Fenolová pryskyřice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že bisfenolový-A-dehet se použije v množství 1 až do 85 hmotnostních %, s výhodou od 8 do 80 hmotnostních % a výhodnější je množství od 20 do 75 hmotnostních %, vztahované vždy vzhledem na celkové množství použitých fenolů, aldehydu a bisfenolového-A-dehtu.

3. Fenolová pryskyřice podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako fenol použije nesubstituovaný fenol.

4. Fenolová pryskyřice podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako aldehyd použije formaldehyd.

5. Fenolová pryskyřice podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že na její přípravu se navíc použije hydroxysloučenina v množství, které odpovídá molárnímu poměru hydroxysloučeniny k fenolu 0,04 až 1,75 ku 1, výhodně od 0,1 do 1,05 ku 1, a nejvýhodnější je molární poměr od 0,4 do 1,5 ku 1.

6. Fenolová pryskyřice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sůl dvojmocného kovu je naftenát olovnatý nebo octan zinečnatý.

7. Použití fenolové pryskyřice podle nároků 1 až 6, jako fenolové pryskyřičné složky pojiva na zhotovení licích forem a licích jader způsobem "fenolová pryskyřice – polyurethan".

8. Pojivo pro způsob "fenolová pryskyřice – polyurethan" pro výrobu licích forem a jader, v y z n a č u j í c í s e t í m, že pojivo obsahuje jako fenolovou pryskyřičnou složku fenolovou pryskyřici podle některého z nároků 1 až 6 a dále obsahuje polyisokyanát.

9. Pojivo podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polyisokyanát má 2 až 5 isokyanátových skupin v jedné molekule.

10. Pojivo podle kteréhokoliv z nároků 8 nebo 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se použije polyisokyanát v množství od 10 do 500 hmotnostních %, vztažené na hmotnost fenolové pryskyřice.

11. Způsob zhotovení licích forem a licích jader, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje kroky:

- smíchání pojiva podle některého z nároků 8 až 10;
- zpracování směsi na licí formu nebo licí jádro; a
- tvrzení pojiva způsobem vytvrzování plynem nebo vytvrzováním za studena.