

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

75775

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.12.71 (P. 152438)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1976

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

MKP B22c 1/22

Int. Cl². B22C 1/22

Twórcy wynalazku: Jerzy Chudzicki, Stefania Magierska, Krystyna
Rocznik, Zdzisław Wertz, Halina Wiekłuk

Uprawniony z patentu: Zakłady Tworzyw Sztucznych
„Pustków”, Pustków (Polska)

Sposób wytwarzania spoiwa do mas formierskich i rdzeniowych utwardzalnych bez ogrzewania

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania spoiwa utwardzanego bez ogrzewania do mas formierskich i rdzeniowych, przez kondensację żywicy fenolowo-formaldehydowej z alkoholem furfurylowym.

Znane są termoreaktywne żywice fenolowo-formaldehydowe rozpuszczalne w wodzie wytwarzane według polskiego opisu patentowego nr 58165 kl. 39b⁵,5/06(39c,1). Znane są też żywice fenolowo-formaldehydowo-furfurylowe otrzymane w wyniku kondensacji żywicy fenolowo-formaldehydowych rozpuszczalnych w wodzie z alkoholem furfurylowym w obecności bezwodnika kwasu maleinowego (E. W. Orobceńko, N. Ju. Prianiżnikowa „Furanowyje smoły” Kijów 1963 r. strona 124 i następne) metodą Pietrowa i innych. Żywica fenolowo-formaldehydowa według polskiego opisu patentowego nr 58165 nie utwardza się w środowisku kwaśnym dostatecznie szybko, oraz nie posiada wystarczająco dobrych własności wytrzymałościowych w postaci spoiwa z piaskiem kwarcowym.

Według metody Pietrowa fenoloalkohole kondensuje się z alkoholem furfurylowym w obecności bezwodnika maleinowego w stosunku wagowym reagentów: 25,8 : 73,3 : 0,9—1,2 w temperaturze wrzenia. Następnie stosuje się kłopotliwe przemylanie żywicy wodą i suszenie pod próżnią w podwyższonej temperaturze. Technologia Pietrowa jest skomplikowana i czasochłonna.

Celem wynalazku jest sposób otrzymywania ży-

2

wicy fenolowo-formaldehydowo-furfurylowej do mas formierskich i rdzeniowych utwardzanych bez ogrzewania, charakteryzujący się nieskomplikowaną i niepracochłonną technologią.

Istota wynalazku polega na przeprowadzeniu w stalowym reaktorze polikondensacji fenolu z formaldehydem w środowisku alkalicznym i następnie współkondensacji otrzymanego półproduktu z alkoholem furfurylowym w środowisku słabo kwaśnym.

Stosunki ilościowe reagentów do półproduktu wynoszą: od 39 do 43% wagowych fenolu (najkorzystniej 41% wagowych), od 57 do 53% wagowych 37% formaliny (najkorzystniej 55% wagowych) oraz 4% wagowe wodorotlenku sodu. Następnie od 39 do 43% wagowych półproduktu fenolowo-formaldehydowego (najkorzystniej 41% wagowych) współkondensuje się z alkoholem furfurylowym w ilości około 58 do 54% wagowych (najkorzystniej 56% wagowych) oraz 3% wagowymi bezwodnika kwasu maleinowego.

Półprodukt fenolowo-formaldehydowy kondensuje się przez 2 h w temperaturze od 333 do 338°K po czym w temperaturze od 353 do 358°K aż do momentu uzyskania lepkości kinematycznej około $6,75 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. Współkondensację z alkoholem furfurylowym w obecności bezwodnika kwasu maleinowego prowadzi się w temperaturze wrzenia reagentów, w zakresie od 373 do 376°K. Proces prowadzi się pod ciśnieniem normalnym do uzyskani

żądaną lepkości żywicy. Następnie zawartość reaktora chłodzi się do temperatury otoczenia i przetłacza żywicę do odstojnika lub pozostawia w reaktorze na okres 48 h w celu rozdzielania warstw wodnej i żywicznej. Żywicę wlewa się następnie do opakowań. Produkt stanowi ciecz jednorodną barwy brunatnej. Własności fizyko-chemiczne produktu są następujące:

gęstość od $1,16 \cdot 10^3$ do $1,20 \cdot 10^3$ kg/m³

lepkość kinematyczna od $1,0 \cdot 10^{-4}$ do $2,3 \cdot 10^{-4}$ m²/s

zawartość suchej substancji od 37 do 43%

zawartość wolnych fenoli najwyższej 4%

Przykład I. W reaktorze zaopatrzonym w płaszcz grzejno-chłodzący, chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne oraz termometr, umieszcza się 320 kg fenolu, 432 kg formaliny 37% i 69,5 kg roztworu wodnego 44% wodorotlenku sodu. Roztwór wodorotlenku sodu dozuje się porcjami w taki sposób, aby temperatura reagentów nie podniosła się powyżej 333°K. Po ogrzaniu mieszaniny reakcyjnej do 333°K utrzymuje się zawartość reaktora w temperaturze od 333 do 338°K przez 2 h. Po upływie tego okresu podnosi się temperaturę do 353°K i prowadzi kondensację w temperaturze od 353 do 358°K, do chwili uzyskania lepkości kinematycznej od $4 \cdot 10^{-4}$ do $8 \cdot 10^{-4}$ m²/s. Następnie żywicę chłodzi się do temperatury poniżej 313°K i dodaje 1128 kg alkoholu furfurylowego oraz 30 kg bezwodnika kwasu maleinowego, po czym prowadzi się proces kondensacji w temperaturze wrzenia do czasu uzyskania lepkości kinematycznej żywicy od $1,0 \cdot 10^{-4}$ do $2,3 \cdot 10^{-4}$ m²/s, oznaczonej w temperaturze 293°K. Po zakończeniu procesu polikondensacji i schłodzeniu żywicy do temperatury otoczenia, przetłacza się ją do odstojnika celem rozdzielania warstw wodnej i żywicznej. Po upływie 48 h żywicę wlewa się do opakowań, natomiast warstwę wodną do oczyszczalni ścieków przemysłowych.

Przykład II. W reaktorze podanym w przykładzie I umieszcza się 304 kg fenolu, 455 kg formaliny 37% i następnie dozuje się 69,5 kg ługu sodowego o stężeniu 44% wagowych. Do sporządzonego półproduktu dodaje się następnie 1083 kg alkoholu furfurylowego oraz 30 kg bezwodnika kwasu maleinowego. Sposób dozowania ługu sodowego, parametry procesu technologicznego: czas i temperaturę, rozdzielanie warstw wodnej i żywicznej podano w przykładzie I.

Masę rdzeniową i formierską utwardzalną na zimno wykonuje się przez zmieszanie 96÷97,3% wagowych piasku formierskiego z 1,0÷0,7% wagowych katalizatora, na przykład z kwasem fenylosulfonowym albo 65%—75% roztworem wodnym kwasu p-toluenosulfonowego, albo z innym silnym kwasem w mieszarce dowolnego typu, przez 120÷180 s, i następnie przez zmieszanie 2,0 do 3,0% wagowych spoiwa. Czas mieszania spoiwa z piaskiem zawierającym katalizator nie może przekroczyć 120 s. Rdzenie i formy z tak przygotowanej masy wykonuje się dowolnym sposobem, przy czym masa po sporządzeniu musi być zużyta w ciągu co najwyżej 1200 s. Wytrzymałość na ściskanie utwardzonej masy po pozostawieniu na powietrzu przez 24 godziny wynosi $> 20 \cdot 10^5$ N/m². Wytrzymałość na zginanie odpowiada masom klasy II stosowanych do produkcji średnio skomplikowanych odlewów stalowych. Wytrzymałość na rozciąganie wynosi co najmniej:

- po 30 minutach utwardzania w zamkniętej formce $0,1 \cdot 10^5$ N/m²
- po wyjęciu z foremki i po pozostawieniu na powietrzu przez 3 godziny $1,6 \cdot 10^5$ N/m²
- po wyjęciu z foremki i po pozostawieniu na powietrzu przez 24 godziny $15 \cdot 10^5$ N/m².

Masa formierska i rdzeniowa wykonana z udziałem spoiwa według wynalazku charakteryzuje się odpowiednią przepuszczalnością. Przepuszczalność ta zależy od grubości masy. Osypliwość masy wykonanej z udziałem spoiwa jest bardzo niewielka, natomiast wybijałość form i rdzeni bardzo dobra.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania spoiwa do mas formierskich i rdzeniowych utwardzalnych bez ogrzewania z produktu dwustopniowej kondensacji 39÷43% wagowych fenolu z 57÷53% wagowych 37% formaliny w obecności 4% wagowych wodorotlenku sodu lub potasu, najpierw w temperaturze 333÷338°K, a następnie w temperaturze 353÷358°K do uzyskania lepkości kinematycznej $4 \div 8 \cdot 10^{-4}$ m²/s, znamieny tym, że do żywicy tej dodaje się 54÷58% wagowych alkoholu furfurylowego oraz 3% wagowych bezwodnika kwasu maleinowego po czym prowadzi się proces kondensacji w temperaturze wrzenia do uzyskania lepkości kinematycznej $1,0 \div 2,3 \cdot 10^{-4}$ m²/s w temperaturze 293°K.