



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

223 611 B1

(51) Int. Cl.⁷

B 22 C 1/22

(21) A bejelentés ügyszám: P 01 04315

(22) A bejelentés napja: 1999. 11. 04.

(30) Elsőbbségi adatok:

198 50 833.6 1998. 11. 04. DE

(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/EP 99/08419

(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 00/25957

(40) A közzététel napja: 2002. 03. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2004. 10. 28.

(72) Feltalálók:

Roze, Jean-Claude, Gaillon (FR)

Weicker, Günter, Solingen (DE)

Koch, Diether, Mettmann (DE)

Werner, Andreas, Düsseldorf (DE)

(73) Szabadalmas:

Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH,

Hilden (DE)

(74) Képviselő:

dr. Bódizs Árpád, S. B. G. & K. Szabadalmi Ügy-
vivői Iroda, Budapest

(54) **Kötőanyagrendszer poliuretánalapú magok és öntőformák készítéséhez**

KIVONAT

A találmány tárgyát kötőanyagrendszer képezi, amely egy fenolgyanta-komponenst és egy poliizocianát-komponenst tartalmaz, melyre jellemző, hogy a fenolgyanta-komponens és/vagy a poliizocianát-komponens egy zsírsav-észtert tartalmaz, és a fenolgyanta-komponens egy olyan alkoxicsoporttal módosított fenolgyantát tartalmaz, amiben a hidroximetil-csoportok a fenolgyantában kevesebb mint 25 mol%-a

1–10 szénatomos, primer vagy szekunder monoalkohollal éterezett, és a fenolgyanta-komponens oldószer-tartalma legfeljebb 40 tömeg%.

A találmány további tárgya a kötőanyagrendszer hatékonyan kötő mennyiségét tartalmazó formázómassza, eljárás öntőformák és magok előállítására, és az így előállított öntőformák alkalmazása fémek öntésére.

A találmány tárgyát kötőanyagrendszer képezi poliuretánalapú magok és öntőformák előállítására.

A „Cold-Box-eljárás”-ként vagy „Ashland-eljárás”-ként ismertté vált mag-előállítási módszer jelenleg a legelterjedtebb az öntődei iparban. A homok megkötésére ennél az eljárásnál kétkomponensű poliuretán-rendszereket használnak. Az első komponens itt egy olyan polioldatból áll, amelynek molekulája legalább két OH-csoportot tartalmaz. A második komponens egy molekulánként legalább két –NCO-csoportot tartalmazó poliizocianát oldata. A kötőanyagrendszer kikeményítése bázikus katalizátorok segítségével történik. A folyékony bázisok a formázás előtt keverhetők hozzá a kötőanyagrendszerekhez a két komponens reagáltatása céljából (lásd az US 3 676 392 számú szabadalmi iratot). Egy további lehetőség az US 3 409 579 számú szabadalmi irat szerint abból áll, hogy a formázás után a formaanyag/kötőanyag keveréken gáz alakú tercier amint vezetnek át.

Mindkét idézett szabadalmi iratban polioldatból olyan fenolgyantákat használnak, amelyeket fenolnak aldehidekkel – előnyösen formaldehiddel – folyékony fázisban, körülbelül 130 °C-ig terjedő hőmérsékleten, katalitikus mennyiségű fémionok jelenlétében nyernek. Az US 3 485 979 számú szabadalmi irat részletesen leírja az ilyen fenolgyanták előállítását. A nem szubsztituált fenolokon kívül szubsztituált fenolok, előnyösen o-krezol és p-nonil-fenol is felhasználható (lásd például az EP-A 183 782 számú szabadalmi iratot). További reakciókomponensekként az EP-B 0 177 871 számú szabadalmi irat szerint a fenolgyanták előállítására 1–8 szénatomos alifás monoalkoholok is felhasználhatók. Az alkoxilezés által a kötőanyagrendszerek termikus stabilitásának növekednie kell. A fenolkomponens oldószereként többnyire magas forráspontú poláros oldószereket (például észtereket és ketonokat), valamint magas forráspontú aromás szénhidrogéneket használunk. A poliizocianátokat ezzel szemben magas forráspontú aromás szénhidrogénekben oldjuk. Az EP-A 0 771 599 számú szabadalmi irat olyan receptúrákat ír le, melyeknél az aromás oldószerek felhasználását egészen vagy legalábbis messzemenően elkerülik. A zsírsav-metil-észtereket itt vagy egyedüli oldószerként használják vagy pedig polaritást növelő oldószereket (fenolkomponenst), illetve aromás oldószereket (izocianátkomponenst) adnak hozzájuk. Az ilyen kötőanyagrendszerekkel előállított magok igen könnyen eltávolíthatók a szerszámokból.

A gyakorlatban azonban az EP-A 0 771 599 számú szabadalmi irat szerint recepturált kötőanyagrendszereknek van egy nagy hátrányuk. A kiöntésnél ezek több párát és füstöt fejlesztenek, úgyhogy ezeket sok öntődében a kísérletezési stádiumon túlmenően nemigen használták.

Az egyre növekvő környezet- és munkavédelmi követelmények kielégítése érdekében néhány éve növekszik az érdeklődés olyan kötőanyagrendszerek iránt, amelyek aromás szénhidrogéneket nem, vagy csak kis mennyiségben tartalmaznak.

Ezért a jelen találmány feladata egy aromás anyagokban szegény vagy ilyen anyagoktól mentes kötő-

anyagának a kifejlesztése volt. A találmány feladata továbbá olyan kötőanyagrendszer rendelkezésre bocsátása volt, ami kiöntésnél kevés páraanyagot fejleszt. Az ezzel a kötőanyagrendszerrel ellátott formatesteknek továbbá jó hajlítoszilárdsággal kell rendelkezniük az előállításuk után azonnal.

Ezt a feladatot egy olyan kötőanyagrendszerrel oldottuk meg, ami egy fenolgyanta-komponenst és egy poliizocianátkomponenst tartalmaz, és amelyre jellemző, hogy a fenolgyanta-komponens és/vagy a poliizocianátkomponens egy zsírsav-észtert tartalmaz, és a fenolgyanta-komponens egy olyan alkoxicsoporttal módosított fenolgyantát tartalmaz, amiben a hidroximetil-csoportok a fenolgyantában kevesebb mint 25 mol%-a 1–10 szénatomos, primer vagy szekunder alifás monoalkohollal éterezett, és a fenolgyanta-komponens oldószertartalma legfeljebb 40 tömeg%.

A találmány tárgyát képezik továbbá olyan formázómasszák, amelyek aggregátumokat és az aggregátumok tömegére számított 15 tömeg%-ig terjedő mennyiségű találmány szerinti kötőanyagrendszert tartalmaznak.

A találmány tárgya továbbá eljárás öntőformák és magok előállítására, mely abban áll, hogy:

- (a) az aggregátumokat a tömegük 15%-áig terjedő mennyiségű találmány szerinti kötőanyagrendszerrel keverjük össze;
- (b) az (a) lépésben kapott öntőkeveréket egy formába töltjük;
- (c) a formában az öntőkeveréket térhálósítással önhardító formájúvá keményítjük; és
- (d) ezután a (c) lépésben kapott formázott öntőkeveréket a formából eltávolítjuk és tovább keményítjük, miáltal egy kemény, szilárd, kikeményített öntött formatestet kapunk.

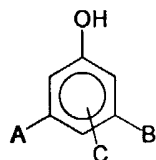
Az így nyert öntött öntőforma a találmány szerint fémöntésre használható fel.

A találmány szerint lényeges az olyan alkoximódosított fenolgyanta megválasztása, aminek kicsi a viszkozitása és előnyös a polaritása. A találmány szerint az alkoxicsoporttal módosított fenolgyanta lehetővé teszi a szükséges oldószert mennyiségének a csökkentését mind a fenolgyantában, mind az izocianátkomponensben, továbbá elhagyható az aromás szénhidrogének felhasználása az egyik vagy mindkét kötőanyag-komponensben. Az alkoxicsoporttal módosított fenolgyanta oxigéndús, poláros, szerves oldószerekkel történő kombinálása útján csökkentett páráképződés mellett jobb azonnali anyagszilárdság érhető el. A zsírsav-észter hozzáadásának pozitív hatása van a szerszámleválasztásra és a nedvességállóságra.

A fenolgyantákat fenolok és aldehidek kondenzációjával állítják elő (lásd: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A18. kötet, 371. oldaltól, 5. kiadás VCH Verlag, Weinheim kiadó). A jelen találmány keretében fenolon kívül szubsztituált fenolok és ilyen keverékek is használhatók. Alkalmas minden szokásos módon használt szubsztituált fenol. A fenolgyanták vagy mindkét orto-helyzetben, vagy egy orto- és a para-helyzetben nem szubsztituáltak, hogy lehetővé tegyék a polimerizációt. A fennmaradó gyűrűtagszénatomok szubsz-

tituáltak lehetnek. A szubsztituensek megválasztása nincs különösebben korlátozva, amennyiben a szubsztituens nem befolyásolja különösebben a fenol és az aldehid polimerizációját. Szubsztituált fenolok például az alkilszubsztituált fenolok, az arilszubsztituált fenolok, a cikloalkilcsoporttal szubsztituált fenolok, az alkenilcsoporttal szubsztituált fenolok, az alkoxicsoporthal szubsztituált fenolok, az ariloxicsoporthal szubsztituált fenolok és a halogénatommal szubsztituált fenolok.

A fent nevezett szubsztituensek 1–26, előnyösen 1–12 szénatomosak. Különösen előnyös, nem szubsztituált fenolokon kívül alkalmas fenolok például az o-krezol, m-krezol, p-krezol, 3,5-xilol, 3,4-xilol, 3,4,5-trimetil-fenol, 3-etil-fenol, 3,5-dietil-fenol, p-butil-fenol, 3,5-dibutil-fenol, p-amil-fenol, ciklohexil-fenol, p-oktil-fenol, 3,5-diciklohexil-fenol, p-krotil-fenol, p-fenil-fenol, 3,5-dimetoxi-fenol, 3,4,5-trimetoxi-fenol, p-etoxi-fenol, p-butoxi-fenol, 3-metil-4-metoxi-fenol és a p-fenoxi-fenol. Különösen előnyös maga a fenol. A fenolok az



(1)

általános képlettel is leírhatók, mely képletben A, B és C jelentése hidrogénatom, alkilgyök, alkoxigyök vagy halogénatom lehet.

Aldehidként a találmány szerint formaldehidet alkalmazunk. Különösen előnyös a formaldehid vizes oldat alakjában vagy a paraformaldehid.

Annak érdekében, hogy a találmány szerinti fenolgyantákat kapjunk meg, a fenolkomponens mólmennyiségére számított legalább ekvivalens mólmennyiségű formaldehidet kell felhasználni. A formaldehid:fenol mólarány előnyösen legalább 1:1,0, különösen előnyösen legalább 1:0,58.

Annak érdekében, hogy alkoxicsoporthal módosított fenolgyantákat kapjunk, egy OH-csoportot és 1–10 szénatomot tartalmazó primer és szekunder alifás alkoholokat használunk. Alkalmas primer vagy szekunder alkoholok közé tartozik például a metanol, etanol, n-propanol, izopropanol, n-butanol és a hexanol. Előnyösek az 1–8 szénatomos alkoholok, különösen a metanol és a butanol.

Az alkoxicsoporthal módosított fenolgyantákat az EP-B 0 177 871 számú szabadalmi irat írja le. Ezek vagy egylépcsős, vagy kétlépcsős eljárással állíthatók elő.

Az egylépcsős eljárásnál a fenolkomponenst, a formaldehidet és az alkoholt egy alkalmas katalizátor jelenlétében reagáltatjuk. A kétlépcsős eljárásnál először egy nem módosított gyantát állítunk elő, amit azután alkohollal kezelünk.

Alkalmas katalizátorok, az Mn, Zn, Cd, Mg, CO, Ni, Fe, Pb, Ca és Ba kétértékű ionok sói. Előnyösen cink-acetátot használunk.

Az alkoxilezés kis viszkozitású gyantákat eredményez. A gyantáknak főként orto-helyzetű benzil-éterhidjai vannak, és ezenkívül a fenolos OH-csoporthoz

képest orto- és para-helyzetben $-(CH_2O)_nR$ általános képletű alkoxi-metilén-csoportokat tartalmaznak. Itt R az alkohol alkilcsoportját jelenti, és n jelentése 1–5 közötti egész szám.

Mindenféle olyan oldószer használható a találmány szerinti rendszerekben, amelyet az öntődei technikában alkalmaznak. Oldószerkomponensként nagyobb mennyiségű aromás szénhidrogén is használható, de ezzel kapcsolatosan a bevezetőben említett környezetre és egészségre káros oldószereket nem kerüljük el. A fenolgyanta-komponens oldószereként ezért előnyös módon oxigéndús, poláros szerves oldószereket használunk. Előnyösek mindenek előtt a dikarbonsav-észterek, glikoléter-észterek, glikol-diészterek, glikol-diéterek, ciklikus ketonok, ciklikus észterek (laktonok) vagy ciklikus karbonátok. Előnyösen dikarbonsav-észtereket, ciklikus ketonokat és ciklikus karbonátokat használunk. A dikarbonsav-észterek képlete $R_1OOC-R_2-COOR_1$, ahol az R_1 szubsztituensek jelentése egymástól függetlenül 1–12 (előnyösen 1–6) szénatomos alkilcsoport és R_2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport. Ilyenek a 4–6 szénatomos karbonsavak dimetil-észterei, melyek dibázikus észter elnevezés alatt a DuPont cégtől szerezhetők be. A glikoléter-észterek olyan $R_2-O-R_4-OOCR_5$ általános képletű vegyületek, ahol R_3 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, R_4 jelentése 2–4 szénatomos alkilcsoport és R_5 jelentése 1–3 szénatomos alkilcsoport (például butil-glikol-acetát), ezek előnyösen glikoléter-acetátok. A glikol-diészterek általános képlete $R_5COO-R_4-OOCR_5$, ahol R_4 és R_5 jelentése a fentiekben megadott és az R_5 csoportokat egymástól függetlenül választjuk meg (például propilén-glikol-diacetát), előnyösen glikol-diacetátok. A glikol-diéterek az $R_3-O-R_4-O-R_3$ képlettel jellemezhetők, ahol R_3 és R_4 jelentése a fentiekben megadott és az R_3 szubsztituenseket minden esetben egymástól függetlenül választjuk meg (például dipropilén-glikol-dimetil-éter). Alkalmasak a 4–5 szénatomos ciklikus ketonok, ciklikus észterek és ciklikus karbonátok is (például a propilén-karbonát). Az alkil- és alkilcsoportok lehetnek elágazóak vagy nem elágazóak. Ezeket a szerves, poláros oldószereket előnyösen vagy a fenolgyanta egyedüli oldószereként vagy zsírsav-észterekkel kombinálva használjuk fel, ahol az oldószerkeletben az oxigéndús oldószertartalomnak kell túlnyomónak lennie. Az oxigéndús oldószermennyiségnek 50 tömeg%-nál nagyobb, előnyösen 55 tömeg%-nál nagyobb kell lennie.

A páráképződésre pozitív hatása van annak, ha csökkentjük a kötőanyagrendszer összes oldószertartalmát. Míg a szokásos fenolgyanták többnyire kb. 45 tömeg%-ig és részben 55 tömeg%-ig terjedő mennyiségű oldószert tartalmaznak, hogy a feldolgozásnak megfelelő (körülbelül 400 mPa·s-ig terjedő) viszkozitást érjünk el, egy találmány szerinti, kis viszkozitású fenolgyanta felhasználásával a fenolkomponens oldószertartalma maximálisan 40 tömeg%-ra, előnyösen maximálisan 35 tömeg%-ra korlátozható. A dinamikus viszkozitást például a Brookfield forgóorsós eljárással határozzuk meg.

Ha szokásos, alkoxicsoporttal nem módosított fenolgyantákat használunk, akkor a viszkozitás csökkentett oldószer tartalom mellett messze a kb. 400 mPa·s-ig terjedő, alkalmazástechnikai tartományon kívül marad. Részben az oldékonyosság is olyan rossz, hogy szobahőmérsékleten fázisszétválást tapasztalunk. Ezzel egyidejűen, az ilyen kötőanyagrendszerekkel előállított magok előállítás utáni azonnali szilárdsága is igen alacsony értékre csökken. Az alkalmas kötőanyagrendszerek azonnali szilárdsága legalább 150 N/cm², ha 100 tömegrész aggregátum, mint például H32 típusú kvarchomok: 100 tömegrészére egyenként 0,8 tömegrész fenolgyanta-komponenst és izocianátkomponenst használunk fel (lásd az EP-A 0 771 599 vagy a DE-A 4 3727 292 számú szabadalmi iratot).

Zsírsv-észternek a hozzáadása a fenolkomponens oldószeréhez különösen jó elválasztási viselkedést eredményez. Alkalmasak például az olyan 8–22 szénatomos zsírsavak, amelyek alifás alkohollal vannak észterezve. Szokásos módon természetes eredetű zsírsavakat, mint például tallolajból, repceolajból, napraforgóolajból, csíraolajból és kókuszolajból származó zsírsavakat használunk. A természetes olajok helyett, melyek többnyire különböző zsírsavakat tartalmaznak, természetesen egyes zsírsavak, mint például palmitin-zsírsv vagy mirisztin-zsírsv is felhasználhatók.

A zsírsavak észterezésére 1–12 szénatomos alifás monoalkoholok alkalmasak. Előnyösek az 1–10 szénatomos alkoholok, különösen előnyösek a 4–10 szénatomos alkoholok. Az olyan zsírsavak kis polaritása következtében, amelyeknek az alkoholkomponense 4–10 szénatomos, csökkenteni lehet a zsírsav-észter tartalmát és a páráképződést. A kereskedelemben egy sor zsírsav-észter szerezhető be.

Meglepő módon azt találtuk, hogy az olyan zsírsav-észterek, amelyeknek alkoholkomponense 4–10 szénatomot tartalmaz, különösen előnyösek, mert ezek a kötőanyagrendszernek kiváló leválasztási tulajdonságokat is kölcsönöznek, ha a fenolkomponens oldószerében lévő mennyiségük kisebb mint 50 tömeg%. A hosszabb alkoholkomponenst tartalmazó zsírsav-észterek példáuliként az olajsav és a tallolaj-zsírsav butil-észterét, valamint a tallolaj-zsírsav vegyes oktil-/decil-észterét említjük meg.

A találmány szerinti, alkoxicsoporttal módosított fenolgyanták felhasználása útján kiküszöbölhetők a fenolkomponens oldószerként az aromás szénhidrogének. Ez a vegyületek kiegyensúlyozott polaritására vezethető vissza, ami lehetővé teszi az oxigénben dús, szerves, poláros oldószer egyedi oldószerként történő felhasználását. A találmány szerinti, alkoxicsoporttal módosított fenolgyanták felhasználásával a szükséges oldószer mennyiség a fenolkomponensek kevesebb mint 35 tömeg%-ára korlátozható. Ezt a gyanának a kis viszkozitása teszi lehetővé. Az aromás szénhidrogének felhasználása ily módon elkerülhető. Ezenkívül az olyan, találmány szerinti kötőanyagrendszer felhasználása, amely a fenolkomponens oldószerének komponenseként a fent nevezett, oxigéndús, poláros, szerves oldószer legalább 50 tömeg% mennyi-

ségben tartalmazza azt eredményezi, hogy a szokásos, az oldószerben nagy mennyiségű zsírsav-észter tartalmazó rendszerekhez képest jelentősen kisebb a páráképződés.

- 5 A kötőanyagrendszer második komponense egy alifás, cikloalifás vagy aromás, előnyösen 2–5 izocianátcsoportot tartalmazó poliizocianátból áll. A kívánt tulajdonságoktól függően szerves izocianátok keverékei is felhasználhatók. Alkalmas poliizocianátok közé tartoznak az alifás poliizocianátok, mint például a hexametilén-diizocianát, az aliciklusos poliizocianátok, mint például a 4,4'-d ciklohexil-metán-diizocianát és ennek dimetilszármazékai. Alkalmas aromás poliizocianátok például a 2,4-toluol-diizocianát, a 2,6-toluol-diizocianát, az 1,5-naftalin-diizocianát, a trifenil-metán-triizocianát, a xililén-diizocianát és ezek metilszármazékai, a poli(metilén)-poli(fenil)-izocianátok és a klór-fenilén-2,4-diizocianát. Előnyös poliizocianátok az aromás poliizocianátok, különösen előnyösek a poli(metilén)-poli(fenil)-poli(iizocianát)ok, mint például a difenil-metán-diizocianát.
- 10
- 15
- 20

- Általában a fenolgyanta tömegére számított 10–500 tömeg% poliizocianátot használunk fel, előnyösen 20–300 tömeg%-ot. A folyékony poliizocianátokat nem hígított formában használjuk, míg a szilárd vagy viszkózus poliizocianátokat szerves oldószerben oldjuk fel. Az izocianátkomponens 80 tömeg%-ig terjedő mennyisége oldószerből állhat. A poliizocianát oldószerként vagy a fent nevezett zsírsav-észtereket használjuk, vagy egy zsírsav-észterből és 50 tömeg%-ig terjedő mennyiségű aromás oldószerből álló keveréket. Alkalmas aromás oldószer a naftalin, az alkil-szubsztituált naftalinok, alkilszubsztituált benzolok és ezek keverékei. Különösen előnyösek az olyan aromás oldószer, melyek a fent nevezett aromás oldószer keverékéből állnak, és forráspont-tartományuk 140–230 °C. Aromás oldószer előnyös módon nem használunk. A poliizocianátot előnyösen olyan mennyiségben használjuk fel, hogy az izocianátcsoportok száma 80–120%-a legyen a felhasznált gyanta szabad hidroxilcsoportjai számának.
- 25
- 30
- 35
- 40

- A már említett komponenseken kívül a kötőanyagrendszerek szokásos adalékanyagokat, például szilánokat (lásd az USP 4 450 724 számú szabadalmi iratot), szárado olajokat (lásd az USP 4 268 425 számú szabadalmi iratot) vagy komplexképző anyagot (lásd a WO 95/03903 számú szabadalmi iratot) tartalmazhatnak. A kötőanyagrendszereket előnyösen két-komponensű rendszerek alakjában szolgáltatjuk, ahol a fenolgyanta-komponens oldata az egyik komponens és a poliizocianát – adott esetben oldat alakjában – a másik komponens. A két komponenst egyesítjük, és ezután formamassza előállítása céljából homokkal vagy hasonló aggregátummal keverjük össze. A formamassza egy hatékony aggregátum tömegére számított 15 tömeg%-ig terjedő mennyiségű találmány szerinti kötőanyagrendszert tartalmaz. Az is lehetséges, hogy a komponenseket először a homoknak vagy az aggregátumnak egy részével keverjük össze, majd a két keveréket egyesítjük. A komponensek és az aggregátum
- 45
- 50
- 55
- 60

egyenletes keverékének előállítására szolgáló eljárásokat a szakember ismeri. A keverék tartalmazhat adott esetben egyéb szokásos adalék anyagokat is, így vas-oxidot, őrlött lenrostokat, farészecskéket, kátrányt és tűzálló lisztet.

Ahhoz, hogy homokból öntőformákat állítsunk elő, az aggregátum elég nagy szemcseméretű kell legyen. Ezáltal az öntőformának megfelelően nagy a porozitása, és az illóvegyületek az öntési művelet alatt el tudnak távozni. Az aggregátumnak általában 80 tömeg%-a, előnyösen 90 tömeg%-a $\leq 290 \mu\text{l}$ átlag-szemcseméretű. Az aggregátum átlag-szemcsemérete 100 és 300 μm közötti kell legyen.

A standard öntőformarészekhez aggregátumanyagként előnyösen homokot használunk, aminek legalább 70 tömeg%-a, előnyösen több mint 80 tömeg%-a szilícium-dioxid. A cirkónium-, olefin, alumínium-szilikát-homok és kromithomok ugyancsak alkalmas aggregátumanyag.

Az aggregátumanyag képezi az öntőformák fő komponensét. A standard alkalmazások céljára szolgáló homok öntőformákban a kötőanyag mennyisége általában 10 tömeg%-ig terjed, gyakran 0,5–7 tömeg%-ra, az aggregátum tömegére számítva. Előnyösen az aggregátum tömegére számított 0,6–5 tömeg% kötőanyagot használunk.

Bár az aggregátumot előnyösen szárított formában használjuk fel, elfogadható az aggregátum tömegére számított 0,1 tömeg%-ig terjedő nedvességtartalom. Az öntőformát kikeményítjük úgy, hogy az megtartja külső alakját az öntőszerszám eltávolítása után. A találmány szerinti kötőanyagrendszer kikeményítésére szokásos folyékony vagy gáz alakú térhálósító rendszerek használhatók oly módon, hogy az öntőformán – mint ezt az US 3 409 579 számú szabadalmi irat leírja – egy könnyen illó tercier amint vezetünk át. Lehetséges az is, hogy térhálósítás céljából a formamasszához egy folyékony amint adunk. A szerszámból történő eltávolítás után az öntött formát ismert módon további keményítéssel alakítjuk ki.

Egy előnyös kiviteli alaknál $(\text{R}'\text{O}_3)_2\text{Si}$ általános képletű szilánokat adunk kikeményítés előtt a forma-

masszához. Ebben a képletben R' jelentése egy szén-hidrogénygyök, előnyösen egy 1–6 szénatomos alkilgyök, és R jelentése egy alkilgyök, alkoxicsoporttal szubsztituált alkilgyök vagy 1–6 szénatomos alkilcsoportokat tartalmazó, alkil-aminnal szubsztituált amingyök. A kötőanyagrendszer és a térhálósító szer tömegére számított 0,1–2 tömeg% hozzáadása csökkenti a rendszerek nedvességérzékenységet. A kereskedelembe beszerezhető szilánok közé tartozik a Dow Corning cég Z640 és az Union Carbide cég A-187 típusú terméke $[(\gamma\text{-glicid-oxi-propil})\text{-trimetoxi-szilán}]$ az Union Carbide cég A-1100 típusú terméke $[(\gamma\text{-amino-propil})\text{-triethoxi-szilán}]$, az Union Carbide cég A-1120 típusú terméke $\{\text{N}-(\beta\text{-amino-etil})\text{-(}\gamma\text{-amino-propil})\text{-trimetoxi-szilán}\}$, és Union Carbide cég A-1160 típusú terméke (ureido-szilán).

Adott esetben más adalékanyagok, ezen belül nedvesítő szerek és a homok keverék felhasználását meghosszabbító adalékanyagok is felhasználhatók, mint ezt az US 4 683 252 és az US 4 540 724 számú szabadalmi iratok leírják. További szerszámleválasztó szerek, mint például zsírsavak, zsíralkoholok és ezek származékai is felhasználhatók, ezekre azonban általában nincs szükség.

A találmányt a következő példák világítják meg.

Példák

Amennyiben másként nem jelezzük, valamennyi százalékadat alatt tömeg% értendő.

1. A fenolgyanták előállítása

Egy visszafolyató hűtővel, hőmérővel és keverővel felszerelt reakcióedénybe az 1. táblázatban felsorolt nyersanyagokat készítjük be. Keverés közben az elegy hőmérsékletét egyenletesen 105–115 °C-ra emeljük, és addig tartjuk fenn, míg 1,5590 törésmutatót érünk el. Ezután a hűtőt desztillációra állítjuk át és a hőmérsékletet 124–126 °C-ra növeljük. Ezen a hőmérsékleten az 15 940 törésmutató érték eléréséig tovább desztillálunk. Ezután a rendszert vákuum alá helyezzük és csökkentett nyomáson 1600 törésmutató-érték eléréséig desztilláljuk. A kitermelés az 1. példa esetében kb. 83% és a 2. példa esetében kb. 78%.

1. táblázat

A példa száma	1.	2.
	Nem a találmány szerint	A találmány szerint
Fenol	2130,7 g	1770,6 g
91%-os paraformaldehid	865,3 g	948,3 g
n-Butanol	–	279,6 g
Cink-acetát-dihidrát	1,0 g	1,5 g

2. Fenolgyantaoldatok előállítása

A fenti előírat szerint előállított fenolgyantákkal a 2. táblázat szerinti oldatokat képeztük. A kereskedelmi elnevezéseket (H) jelzéssel jelezzük.

2. táblázat

A példa száma	1A.	1B.	1C.	1D.
Nem a találmány szerint				
1. fenolgyanta	67,5%	67,5%	67,5%	67,5%
DBE (H) ^{a)}	19,0%	24,5%	27,0%	32%
Forbiol 102 (H) ^{b)}	13,0%	7,5%	5,0%	
Szilán	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Viszkozitás (mPa · s)	2 fázis	659	617	561

2. táblázat (folytatás)

A példa száma	2A.	2B.	2C.	2D.	2E.	2F.	2G.	2H.
2. fenolgyanta	67,5%	67,5%	67,5%	67,5%	67,5%	67,5%	67,5%	67,5%
A találmány szerint								
DBE (MH) ^{a)}	19,0%	24,5%	27,0%	32,0%				
Butilglikol-acetát					32,0			
Etilénglikol-diacetát						32,0%		
Dipropilén-glikol-dimetil-éter							32,0	
Propilén-karbonát								32,0
Forbiol 102 (H) ^{b)}	13,0%	7,5%	5,0%					
Szilán	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Viszkozitás (mPa · s)	289	280	264	241	217	297	271	338

^{a)} DBE, dibázikus szer, DuPont cég gyártmányú 4–6 szénatomos dikarbonsavak dimetil-észter-keveréke

^{b)} Forbiol 102, az Arizona Chemical cég tallolajsav-butil-észtere

Az 1A. fenolgyantaoldat szobahőmérsékletre történő lehűtés után két fázisra válik szét, ezért azt a továbbiakban nem vizsgáltuk. Az 1B–1D. fenolgyantaoldatok viszkozitása messze az alkalmazástechnikailag előnyös (b. 400 mPa · s-ig terjedő) tartományon kívül van. 40

3. A poliizocianátoldatok előállítása

A poliuretán kötőanyagrendszer 2. komponenseként a 3. táblázatban feltüntetett oldatokat használtuk fel.

3. táblázat

A példa száma	3A.	3B.	3C.
A találmány szerint			
Difenil-metán-diizocianát (technikai MDI)	80%	80%	80%
Forbiol 102 (H)	19,8%		10%
Forbiol 152 (M) ^{c)}		19,8%	
Solvesso 100 (H) ^{d)}			9,8%
Sav-klorid	0,2%	0,2%	0,2%

^{c)} Forbiol 152, a tallolaj-zsír-sav keverék oktil/decil észtere (az Arizona Chemical cég gyártmánya)

^{d)} Solvesso 100, aromás szénhidrogének keveréke (az Exxon cég gyártmánya)

4. A formázóanyag/kötőanyagrendszer keverék előállítása

A formázóanyag/kötőanyagrendszerek előállítása során a következőképpen járunk el.

100 tömegrész (Quarzwerke GmbH, Frechen cég gyártmányú) H32 típusú kvarchomokhoz egymás után mindig egy, a 2. táblázatban feltüntetett 0,5 tömegrész fenolgyantaoldatot és 0,8 tömegrész, a 3. táblázatban

feltüntetett poliizocianátoldatot adunk, és ezeket egy laboratóriumi keverőkészülékkel alaposan összekeverjük. Ezekkel a keverékekkel a DIN 52 401 szerint olyan próbatesteket állítunk elő, melyeket azután trietil-amin-nal (10 s-on át, 4 bar nyomáson, majd ezt követő 10 s-on át levegővel történő átöblítés után) kikeményítünk.

A próbatestek hajlítószilárdságát a GF-módszerrel határozzuk meg. A GF-módszert a Georg Fischer AG

cég bocsátotta rendelkezésre, és a módszer abban áll, hogy a próbatesteket (méretük $22,36 \times 22,36 \times 220$ mm; elnevezésük George Fischer-rudak) a Georg Fischer AG cég által forgalmazott szilárdságvizsgáló berendezéssel teszteljük. A próbatestek hajlítószilárdságát megmérjük közvetlenül az előállításuk után (azonnali szilárdság), valamint 1, 2 és 24 óra elteltével.

Az eredményeket a 4. táblázatban tüntetjük fel.

4. táblázat

A kísérlet száma	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
1. komponens	1B.	1C.	1D.	2A.	2B.	2C.	2D.	2E.	2F.	2G.	2H.	2D.	2D.
2. komponens	3A.	3A.	3A.	3A.	3A.	3A.	3A.	3A.	3A.	3A.	3A.	3B.	3C.
Nem a találmány szerint				A találmány szerint									
Szilárdságok (N/cm ²)													
Azonnal	105	120	140	205	235	225	205	225	200	230	180	190	210
1 óra múlva	380	355	390	555	575	565	580	560	555	530	430	580	500
2 óra múlva	400	405	400	555	575	565	580	560	570	590	440	585	530
24 óra múlva	555	540	530	590	630	610	590	570	570	600	550	590	570

A 3. táblázatból kiderül, hogy

- a szokásos fenolgyantával recepturált (1–3. kísérlet szerinti) kötőanyagrendszernek lényegesen kisebb a kezdeti szilárdsága, mint a találmány szerinti kötőanyagrendszereknek (lásd a 4–13. kísérleteket), és szilárdság növekedése is lassabb,
- valamennyi találmány szerint recepturált kötőanyagrendszernek a szilárdsága, elsősorban a vizsgálati módszer pontosságán belül van, nem ismerhető fel összefüggés a zsírsav-észter/poláros oldószerarány között,

25 – mind a zsírsav-butyl-észterek, mind a zsírsav-oktil/decil észterek egyformán alkalmasak a találmány szerinti kötőanyagrendszerek recepturálására,

- az aromás oldószerekkel történő kombináció szintén lehetséges (lásd a 7. és 13. kísérletet).

30 5. A füst(pára)képződés megfigyelése

A GF-vizsgálati testeket 1 percig 650 °C-on tároltuk kemencében. A kivétel utána füst(pára)képződést sötét háttér előtt megvizsgáltuk és 10-től (igen erős) 1-ig (alig észrevehető) terjedő számmal minősítettük.

35 Az eredményt az 5. táblázat tünteti fel.

5. táblázat

A következő kísérletből (lásd a 4. táblázatot) származó magok	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
1. komponens	2A	2B	2C	2D	2E	2F	2G	2H	2D
2. komponens	3A	3A	3A	3A	3A	3A	3A	3A	3B
Kiértékelés	10	8	8	5		5	5	5	5

Az 5. táblázatból kiderül, hogy a füst(pára)-képződés csökken, ha csökkentjük a zsírsav-észter-tartalmat az oxigéndús oldószer terhére.

A 4. és 7. kísérletek szerinti összetételű magokkal végzett öntési kísérletek megerősítik a fenti eredményt.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Egy fenolgyanta-komponenst és egy poliizocianát-komponenst tartalmazó kötőanyagrendszer, *azzal jellemezve*, hogy a fenolgyanta-komponens és/vagy a poliizocianát-komponens egy zsírsav-észtert tartalmaz, és a fenolgyanta-komponens egy olyan alkoxicsoporthal módosított fenolgyantát tartalmaz, amiben a hidroximetil-csoportok a fenolgyantában kevesebb mint 25 mol%-a 1–10 szénatomos, primer vagy szekunder alifás monoalkohollal éterezett, és a fenolgyanta-komponens oldószertartalma legfeljebb 40 tömeg%.

2. Az 1. igénypont szerinti kötőanyagrendszer, ahol a fenolgyanta-komponens egy poláros szerves oldószert tartalmaz, ami dikarbonsav-észter, glikoléter-észter, glikol-diészter, glikol-diéter, ciklikus keton, ciklikus észter vagy ciklikus karbonát.

3. A 2. igénypont szerinti kötőanyagrendszer, ahol a fenolgyanta-komponens egy zsírsav-észtert tartalmaz.

4. A 3. igénypont szerinti kötőanyagrendszer, ahol az alkoholból származó zsírsav-észter-maradék 1–12 szénatomos.

5. Formázómassza, amely aggregátumokat és az aggregátumok tömegére számított 15 tömeg%-ig terjedő, az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti kötőanyagrendszer hatékonyan kötő mennyiségét tartalmazza.

6. Eljárás öntőformák és magok előállítására, *azzal jellemezve*, hogy

(a) az aggregátumokat az aggregátumok tömegére számított 15 tömeg%-ig terjedő mennyiségű, az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti kötőanyagrendszerrel keverjük össze;

(b) az (a) lépésben kapott öntőkeveréket egy formába töltjük;

(c) az öntőkeveréket a formában térhálósítjuk, és így egy önhordó formát állítunk elő, majd

(d) ezután a (c) lépésben kapott formázott öntőkeveréket eltávolítjuk a formából, és tovább térhálósítjuk, miáltal egy kemény, szilárd, kitérhálósított öntőformát vagy magot kapunk.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, ahol az öntőkeveréket egy aminnal végzett kezeléssel térhálósítjuk.

8. A 6. vagy 7. igénypont szerinti eljárással előállított öntőforma alkalmazása fémek öntésére.