

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

220302
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 15 03 72
(21) (PV 5665-72)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 16 08 71
(7129865) Francie

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 11 85

(51) Int. Cl.³
B 22 C 9/00

(72)
Autor vynálezu RICHARD GÉRARD IVES, PRECY SUR OISE (Francie)

(73)
Majitel patentu SOCIETE D'APPLICATIONS DE PRODUITS INDUSTRIELS
ET CHIMIQUES „DÉPARTEMENT SIGMA“, ASNIÈRES (Francie)

(54) Způsob vytvrzování směsi, zahrnující nejméně jedno zrnité plnivo
a nejméně jednu kysele vytvrditelnou pryskyřici

1

2

Vynález se týká způsobu vytvrzování směsi, zahrnující alespoň jedno zrnité plnivo a alespoň jednu kysele vytvrditelnou pryskyřici pro spojení zrn plniva a určené zejména pro výrobu slévárenských forem a jader, jakož i pro výrobu žáruvzdorných výrobků, brusných výrobků nebo konstrukčních materiálů, při němž se do směsi uvádí kysličník siřičitý, kterýžto způsob spočívá v tom, že se do směsi přidá činidlo pro oxidaci kysličníku siřičitého v hmotnostním množství 0,1 až 5 %, vztaženo na hmotnostní množství směsi, před uváděním kysličníku siřičitého nebo současně s ním. V případě současného uvádění kysličníku siřičitého a oxidačního činidla se oxidační činidlo přidává v podobě aerosolu nebo plynu nebo, sloučené s kysličníkem siřičitým, v podobě plynné nebo aerosolové snadno rozložitelné chemické sloučeniny. Jestliže se oxidační činidlo homogenně promísí se směsí před uváděním kysličníku siřičitého, přidává se v podobě kapaliny nebo tuhé látky. Při výhodné obměně způsobu se do směsi zavádí sulfurylchlorid.

Vynález se týká způsobu vytvrzování směsi, zahrnující nejméně jedno zrnité plnivo a nejméně jednu kyselé vytvrditelnou pryskyřici pro spojení zrn plniva.

Směs, jejíž zrna se spolu spojí pryskyřicí vytvrditelnou způsobem podle vynálezu, je určena zejména pro výrobu slévárenských forem a jader, jakož i pro výrobu záruvzdorných výrobků, brusných výrobků nebo konstrukčních dílců.

Způsobu vytvrzování této směsi se používá zejména při výrobě plných nebo dutých těles, jako jsou slévárenská jádra nebo formy na odlitky. Tohoto způsobu se používá i v případech, kdy je nutné spojit zrnité plnivo, například písek, ohnivzdorný a/nebo brusný materiál, kysličníky kovů nebo beton, pomocí organické pryskyřice, která polymeruje „in situ“ účinkem kyselého tužidla (výroba ohnivzdorných materiálů a brusných těles, například kotoučů, výroba tvarovaných nebo litých konstrukčních materiálů pro stavební průmysl a pro inženýrské stavby.

K pojení zrn plniva, například písku, se běžně, zejména ve slévárenství, používá dvou způsobů, a to způsobu zvaného „horká forma“, který vyžaduje přívod tepla, a způsobu takzvaného „studená forma“, který se uskutečňuje při teplotě okolí.

Nevýhodou způsobu zvaného „horká forma“, který spočívá ve vstřikování písku smíchaného s teplem tvrditelnou pryskyřicí do formy ohřáté na teplotu řádově 200 °C, je, že je při něm teoreticky zapotřebí přívodu značného množství tepla a že se jím vždy nedosáhne uspokojivých výsledků, pokud jde o bezvadnost odlitků nebo jader z metalurgického hlediska. Další nevýhodou tohoto způsobu je, že je pomalý, poněvadž trvá několik hodin.

Způsob zvaný „studená forma“ je novější způsob pojení zrnitých hmot vytvrzováním za studena, přece však již bylo navrženo několik postupů, používajících tohoto principu.

Zejména je znám způsob pojení písku smíchaného s křemičitanem sodným, který záleží v dispergování kysličníku uhlíčitého ve tvarované zrnité hmotě. Účinkem plynu se křemičitan rozloží na silikagel, působící jako minerální pojivo, a na uhlíčitan sodný. Nevýhodou vzniklého uhlíčitanu je, že tvoří tavidlo pro křemičitan a tím snižuje teplotu záruvzdornosti formy nebo jádra pod 1400 °Celsia. Ze značných nedostatků, které mohou mít odlitky získané použitím těchto forem nebo jader, je třeba uvést, že odlitky mají z hlediska slévárenského povrchové nedostatky, čímž se zvyšují náklady na čištění. Proto se způsobu vytvrzování kysličníkem uhlíčitým používá stále méně.

Pro odstranění nevýhod křemičitanu sodného jako pojiva byl navržen způsob, který používá fenolové pryskyřice vytvrzované polyisokyanátem a katalyzované vstříknutím aminu při přidání zrnitého plniva, v tomto

případě písku. Značné uvolňování plynů při lití kovu, způsobené přítomností polyisokyanátu, činí tento způsob nepoužitelným pro výrobu velkých odlitků nebo odlitků, u nichž se nesmí vyskytovat póry.

Jediný způsob vytvrzování za studena, který současně skýtá dobré technologické výsledky, spočívá v tom, že se pro spojení jednotlivých částic zrnitého plniva použije syntetické pryskyřice vytvrzované kyselým tužidlem, například močovinoformaldehydové pryskyřice, fenolformaldehydové pryskyřice, furanové pryskyřice, pryskyřice na bázi kopolymeru furanu, popřípadě modifikované furfurylalkoholem nebo nenasyčenými či epoxidovými sloučeninami. Ačkoliv je tento způsob velmi zajímavý, jednak protože se jím dosáhne, že se při lití kovu uvolňuje menší množství plynů, jednak proto, že umožňuje kratší dobu zpracování, bráníla dosud jeho rozšíření okolnost, že dobu potřebnou pro zpolymerování syntetické pryskyřice k jejímu vytvrzení a spojení zrnitého plniva nebylo možno řídit jak si to průmyslové použití vyžaduje, protože byla buď příliš dlouhá (od 20 minut do několika hodin), nebo příliš krátká, to znamená že reakce byla okamžitá, prudká, málo selektivní, měla prudký a ničivý charakter, zatímco pro průmyslové použití by ideální doba vytvrzování pryskyřice měla být v rozmezí od několika sekund (1 až 5 sekund, aby vytvrzení bylo homogenní v celé hmotě) do asi 1 minuty.

U dosud používaných tužidel se zjistilo, že:

— kysličník sírový, navrhovaný podle patentu US č. 3 145 438, přiváděný v plynném stavu do směsi písku a pryskyřice, způsobuje okamžité vytvrzení pryskyřice v oblasti, kam se přivádí, což zabraňuje jeho rozptýlení do ostatních míst, zejména do střední oblasti směsi, což znemožňuje získat tvrdé a homogenní slévárenské formy nebo jádra. Dále, kysličník sírový není možno v tomto případě dávkovat, protože se přivádí v plynném stavu. Protože je jedinou aktivní sloučeninou při vytvrzovací reakci, vznikají při ní další nerovnoměrnosti, protože koncentrace kysličníku sírového ve směsi není ve všech oblastech stejná,

— kysličník siřičitý, chlor, kyselina bromovodíková, jodovodíková, chlorovodíková, chlorid amonný, maleinanhydrid, ftalanhydrid, kyselina fosforečná, sírová, sirovodíková a organické kyseliny, jako mravenčí nebo p-toluensulfonová navrhované podle francouzského patentu č. 1 198 673 a jeho prvního dodatku č. 76 327, mají účinek příliš pomalý nebo příliš heterogenní, než aby se mohly používat v průmyslovém měřítku. Tento účinek má být takový, aby poskytl poměrně krátký čas na přípravu směsi, protože obalování částic se děje zároveň pryskyřicí i kyselinou, a dobu vytvrzování poměrně dlouhou, poněvadž polymerační křivka má umožnit dostatečnou dobu pro zpracování. Bylo například zjištěno, že použití kysličníku siřičitého samotného má za ná-

sledek velmi pomalou reakci (asi 30 minut) a velmi špatný výtěžek: za studena se jen velmi malé množství kysličníku siřičitého přemění působením vzdušné vlhkosti v kyselinu sírovou. Pro zlepšení tohoto výtěžku by teplota měla dosáhnout 400 °C za přítomnosti katalyzátoru typu kysličníku vanadia.

Podle vynálezu se pro odstranění těchto nevýhod navrhuje způsob vytvrzování směsi, zahrnující nejméně jedno zrnité plnivo a nejméně jednu kyselinu vytvrditelnou pryskyřicí, avšak bez vytvrzovacího činidla, což umožňuje, aby směs měla neomezenou dobu použití. Vytvrzování této směsi, vyvolané reakcí plynu nebo aerosolu s jednou ze složek {voda, alkohol, okysličovadlo} směsí, nastane později, přičemž toto vytvrzování má mimo jiné tu výhodu, že proběhne ve velmi krátké, ale průmyslově přijatelné době, ve většině případů v době kratší než 1 minuta, ale delší než 1 nebo 2 sekundy.

Dalším účelem vynálezu je vytvořit plná nebo dutá tělesa, určená zejména pro výrobu slévárenských jader a forem, jakož i pro výrobu žáruvzdorných výrobků o zvýšené teplotě žáruvzdornosti, pro výrobu tvarovaných nebo litých výrobků jakožto stavebních materiálů pro inženýrské stavby, a pro výrobu brusných hmot.

Ve slévárnách se způsob podle vynálezu provádí jednoduše a rychle a skýtá plná nebo dutá tělesa vhodná pro lití odlitků se všemi požadovanými technologickými vlastnostmi. Zrnité plnivo, dokonale vzájemně spojené vytvrzenou pryskyřicí, má vysokou pevnost v ohybu.

Pro dosažení průmyslově rentabilního způsobu se obvykle předpokládá použití kyseliny sírové a/nebo chlorovodíkové k urychlení vytvrzování syntetické pryskyřice, přičemž tyto minerální kyseliny jakožto jediné činidlo zajišťují rychle vytvrzení.

Novost vynálezu oproti dosud známým způsobům spočívá v tom, že reakce tužidla probíhá ve dvou stupních uvnitř směsi: nejdříve dochází k přeměně plynu nebo aerosolu ve vytvrzovaném prostředí v alespoň kyselinu sírovou, načež vzniklá kyselina sírová ve stavu zrodu působí na pryskyřici. Tato kyselina ve stavu zrodu vyvolává velmi rychlé vytvrzení směsi, které je často téměř okamžité, během několika sekund.

Předmětem vynálezu je proto způsob vytvrzování směsi, zahrnující alespoň jedno zrnité plnivo a alespoň jednu kyselinu vytvrditelnou pryskyřicí pro spojení zrn plniva a určené zejména pro výrobu slévárenských forem a jader, jakož i pro výrobu žáruvzdorných výrobků, brusných výrobků nebo konstrukčních materiálů, při němž se do směsi uvádí kysličník siřičitý. Podstata způsobu spočívá v tom, že se do směsi přidá činidlo pro oxidaci kysličníku siřičitého v hmotnostním množství 0,01 až 5 %, vztaženo na hmotnostním množství směsi, před uváděním kysličníku siřičitého nebo současně s ním.

V případě současného uvádění kysličníku

siřičitého a oxidačního činidla se podle vynálezu přidává oxidační činidlo v podobě aerosolu nebo plynu nebo, sloučené s kysličníkem siřičitým, v podobě plynné nebo aerosolové, snadno rozložitelné chemické sloučeniny.

Výhodně se způsob podle vynálezu provádí tak, že se oxidační činidlo homogenně promísí se směsí před uváděním kysličníku siřičitého, přičemž se oxidační činidlo v tomto případě přidá v podobě kapaliny nebo tuhé látky.

Výhodně se do směsi zavádí sulfurylchlorid.

Okysličovadlem nebo vnášečem kyslíku je podle vynálezu s výhodou pero id, hydroperoxid, hydroxyperoxid, chlorečnan, chloristan, chloritan, hydrochlorid, perbenzoan, kysličník kovu, manganistan nebo kyselina monoperftalová, a je v tomto případě smíchán v kapalném nebo tuhém stavu se směsí, zahrnující zrnité plnivo a syntetickou pryskyřici, před jejím tvarováním.

Oxidačním činidlem, předem přidaným do směsi, je s výhodou peroxid methylethylketonu, peroxid vodíku nebo peroxid terciárního butylu.

V případě současného uvádění kysličníku siřičitého a oxidačního činidla se do směsi výhodně zavádí sulfurylchlorid, který se za přítomnosti jedné složky směsi, zejména vody, snadno hydrolyzuje na kyselinu sírovou a kyselinu chlorovodíkovou.

Uvedené chemické sloučeniny se vyznačují reakční rychlostí, jejíž velikost je mezi reakční rychlostí kysličníku siřičitého samotného, jehož reakční rychlost je příliš malá a má nízký výtěžek, a reakční rychlostí kysličníku sírového, jehož okamžitá vytvrzovací reakce má za následek vytvrzení omezené na povrch směsi, tedy vytvrzení heterogenní, prudké a silné.

Bylo zjištěno, že je možno vyvolat velmi rychlé vytvrzení během několika sekund při teplotě okolí u všech syntetických kyselin vytvrditelných pryskyřic, použije-li se jako tužidla kysličníku siřičitého spolu s okysličovadlem zavedeným do směsi současně nebo nesoučasně s kysličníkem siřičitým, nebo použije-li se sulfurylchlorid v podobě plynu nebo aerosolu. Toto vytvrzení, jímž se má dosáhnout spojení jednotlivých zrn plniva, obklopených tenkou vrstvou pryskyřice, vyžaduje, aby částice měly převážně větší rozměry, čímž se usnadní pronikání plynu nebo aerosolu hmotou tvarovaného předmětu.

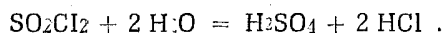
Jako použitelné plnivo lze uvést všechny materiály, obsahující vyšší podíl křemene, jako jsou křemičitý písek, betony, žáruvzdorné hmoty, zrnité kysličníky kovů, například kysličník zirkonu, sillimanit, brusné materiály, například karborundum, a korund.

Při způsobu podle vynálezu lze použít kterékoliv pryskyřice tvrditelné kyselým tužidlem. Jakýmkoliv známým způsobem se promísí se zrnitým plnivem v hmotnostním

poměru od 0,5 do 10 % tak, aby se získala směs zrnitých částic obklopených tenkou vrstvou pryskyřice. Vyhovují četné pryskyřice, z nichž lze uvést pryskyřice močovinoformaldehydové, fenolformaldehydové, furanové a kopolymery na bázi furanu. Tyto pryskyřice je možno modifikovat od zředění až do skončení kopolymerace například furfurylalkoholem. Může se též použít kopolymerů těchto pryskyřic s epoxidovými sloučeninami nebo s nenasycenými sloučeninami: silanizace těchto pryskyřic γ -aminopropyltriethoxysilanem je žádoucí, nikoliv však nezbytná.

Výchozími látkami, schopnými vytvořit po oxidaci kyselý tužidlo, jsou sulfurylchlorid nebo kysličník siřičitý, čímž se po přeměně přímo ve směsi získá kyselina sírová ve stavu zrodu, která způsobuje velmi rychlé, nikoliv však okamžité vytvrzení pryskyřice, aniž by došlo k přechodnému vzniku kysličníku sírového, jehož účinek je prudký a málo selektivní.

Sulfurylchlorid vzorce SO_2Cl_2 , kapalný při teplotě okolí, se přivádí do tvarovaného předmětu v podobě aerosolu, jehož nosným plynem může být vzduch. Sulfurylchlorid se velmi snadno hydrolyzuje na kyselinu sírovou a chlorovodíkovou, které vyvolávají velmi rychlé vytvrzení pryskyřice ve směsi, řádově během několika sekund:



Přesto se působení kyseliny sírové a chlorovodíkové projevuje postupně, podle stupně hydrolyzy, čímž se dosáhne odstupňovaného tvrdnutí, zatímco pomocí kysličníku sírového je hydratace okamžitá a prudká a má destruktivní charakter.

Bylo zjištěno, že přiváděním proudu vzduchu smíšeného se sulfurylchloridem do směsi se okysličovadlo nebo vnášecí kyslíku v aerosolu nebo ve směsi stane zbytečným.

Použití kysličníku siřičitého při způsobu podle vynálezu vyžaduje přidání okysličovadla nebo vnášecí kyslíku, který se vhodně přidává do směsi při míšení pryskyřice se zrnitým plnivem. Z míšiče se pak nepřetržitě odvádí směs písku, pryskyřice a okysličovadla přímo do rámu nebo jaderníků, které před míšičem postupují. Z četných vhodných okysličovadel lze uvést peroxidy, hydroperoxidy, hydroxyperoxidy, chlorečnany, chloristany, chloritany, hydrochloridy, perbenzoany, kysličníky kovů, manganistany, kyselinu monoperftalovou atd., ale zejména se s výhodou používá peroxidu methylethylketonu, peroxidu vodíku a hydroperoxidu terciárního butylu. Tyto látky s vysokým obsahem aktivního kyslíku se používají v menším množství než produkty oxidace, samooxidace nebo fotooxidace furanů a jiné samookysličující se sloučeniny, jako je například kumen. Okysličovací reakce těchto látek se mohou popřípadě sensibilizovat při-

dáním derivátů chinonů, ketonů, sloučenin typu eosinu nebo proflavinu.

Množství okysličovadla nebo vnášecí kyslíku ve směsi nebo v přiváděném plynu může být v případě použití kysličníku siřičitého značně menší proto, že se sulfochlorace provádí současným použitím kysličníku siřičitého a chloru, nebo sulfooxidace současným použitím kysličníku siřičitého a kyslíku.

Sycení tvarované směsi plynem se může provádět známými postupy při výrobě forem nebo jader. Například při výrobě jádra se směs tvaruje ve formě, která má otvory opatřené filtry, spojené s vnějším prostorem, kterými se plyn pod tlakem zavádí přímo do směsi. Při výrobě formy ze směsi se postupuje opačně, kolem modelu se upěchuje směs písku a pryskyřice a plyn se přivádí několika kanály upravenými v modelu.

Po ručním, mechanickém, hydraulickém nebo pneumatickém zhutnění směsi zrnitého plniva, organické pryskyřice a popřípadě oxidačního činidla se plyn přivádí při teplotě okolí pod tlakem, který je různý podle rozměrů vyráběného výrobku. Tlak má být tak velký, aby se plyn rozptýlil pravidelně v celé hmotě směsi a z ní pak unikl do vnějšího prostoru. Běžně používané tlaky jsou v rozmezí 0,03 až 0,5 MPa. Množství kysličníku siřičitého nebo sulfurylchloridu, použitých při provádění způsobu podle vynálezu, je teoreticky stechiometrické s množstvím, nutným pro polymerační reakci použité pryskyřice. V praxi se tyto sloučeniny používají v až dvojnásobném množství, podle toho, zda se do směsi přidávají určitá funkční činidla. Zjistilo se například, že v přítomnosti urychlovače vytvrzování typu kyseliny monoperftalové, benzensulfochloridu, kyseliny p-toluensulfonové, benzochinonu nebo hydrochloridu hydroxylaminu se může spotřeba kysličníku siřičitého nebo sulfurylchloridu snížit o polovinu.

Sulfurylchlorid, působící samotný na směs plniva s pryskyřicí, nebo kysličník siřičitý, působící na směs, do které bylo kromě jiného přidáno oxidační činidlo typu peroxidu, například peroxid vodíku, skýtají stejné výsledky, pokud jde o jakost získaného výrobku. Nicméně je v mnoha případech výhodnější, pracovat druhým z uvedených postupů, který je snadněji regulovatelný, protože se při něm nepoužívá chloru. Manipulace s plyným kysličníkem siřičitým je snadnější než manipulace se sulfurylchloridem, poněvadž tento je při normální teplotě kapalný. Pro zlepšení provozních podmínek je též možno nechat sulfurylchlorid absorbovat v tobolce obsahující silikagel. Plyná směs se pak uvolní proudem vzduchu těsně před použitím. Je také možno zředit použitý plyn dusíkem nebo kysličníkem uhličitým, aby se podpořilo rozptýlení kysličníku siřičitého nebo sulfurylchloridu ve směsi, a tím snížit jejich spotřebu.

Je třeba poznamenat, že tento postup nijak neovlivňuje životnost písku, která je následkem nepřítomnosti tužidla ve vlastní směsi téměř neomezená až do okamžiku, kdy se do směsi zavede plyn, čímž se do ní vnesou tužidlo. V konečné fázi výroby se doporučuje nechat hmotou projít proudem vzduchu nebo netečného plynu, který písek opláchnou a odnese s sebou nadbytečný kysličník siřičitý nebo sulfurylchlorid do neutralizační nádrže, čímž se zabrání jakémukoliv znečištění okolního ovzduší.

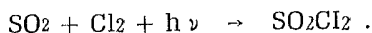
Účelem vynálezu je rovněž navrhnout způsob vytvrzování směsi, zahrnující zrnité plnivo a syntetickou pryskyřici tvrditelnou kyselým tužidlem, kteréhožto vytvrzení se dosáhne alespoň kyselinou sírovou vzniklou „in situ“ z kysličníku siřičitého nebo z derivátu kysličníku siřičitého, jako je sulfurylchlorid, přičemž každá z těchto látek umožňuje vznik kyseliny sírové ve stavu zrodu ve směsi, bez přechodného vzniku kysličníku sírového, jehož účinek je příliš prudký a není selektivní.

Hlavním účelem vynálezu je tedy vytvořit uvnitř směsi sloučeninu, která má oxidační stupeň +6, menší reaktivitu než kysličník sírový, jehož oxidační stupeň je rovněž +6, ale který je nevýhodný ze dvou důvodů, a to proto, že je nestabilní a že reaguje s vodou velmi prudce.

Použije se kyslíkaté sloučeniny síry, jejíž reakce je v porovnání s reakcí kysličníku sírového pomalejší. Tato přísada reaguje samotná (sulfurylchlorid) nebo pomocí oxidačního činidla (kysličník siřičitý) za vzniku kyseliny sírové „in situ“; používá se proto sloučeniny (sulfurylchloridu), jejíž reaktivita je rovněž nižší než reaktivita kysličníku sírového, nebo se ve směsi vytvoří sloučenina již zpočátku aktivní ($\text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$). Tedy se buď vytvoří aktivní sloučenina oxidačního stupně +6 před zavedením do formy (a v tomto případě je aktivní sloučenina méně aktivní než kysličník sírový), nebo se vytvoří aktivní sloučenina oxidačního stupně +6 v prostředí směsi.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že se „in situ“ tvoří kyselina sírová, která je dehydratačním činidlem, jehož reakce je slabší (méně prudká a selektivnější) než reakce kysličníku sírového.

Podle první obdoby způsobu podle vynálezu vzniká kyselina sírová ze sloučeniny, která již má oxidační stupeň +6 a která za přítomnosti stop vody se pomalu mění v kyselinu sírovou. Tato sloučenina, sulfurylchlorid, je sloučenina kapalná, která se získá adicí chloru na kysličník siřičitý za sucha při slunečním světle podle reakčního schématu:



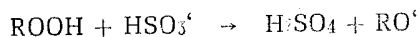
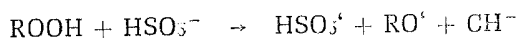
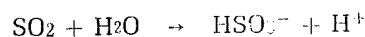
V tomto případě se aktivace vyvolá před zavedením aerosolu do směsi.

U druhé obměny způsobu podle vynálezu

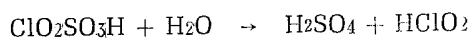
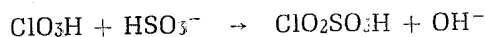
se kyselina sírová získá z kyslíkaté sloučeniny síry, jejíž oxidační stupeň je +4, kterážto sloučenina v přítomnosti oxidačního činidla a stop vody skýtá kyselinu sírovou o oxidačním stupni +6, přičemž tato přeměna probíhá postupně uvnitř směsi.

Při použití kysličníku siřičitého se tento nejdříve hydratuje uvnitř směsi (mírná hydratace, která neprobíhá prudce jako u kysličníku sírového), načež nás eduje oxidace vzniklé kyseliny siřičité buď pomocí volných radikálů, nebo tvorbou komplexů. Ve všech případech vzniká „in situ“ kyselina sírová, aniž by přechodně vznikal kysličník sírový:

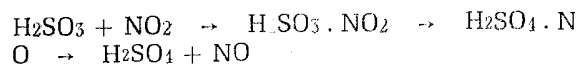
a) s hydroperoxydy probíhají reakce podle schéma (Kharash, J. Am. Chem. Soc. 1939, **61**, str. 3092):



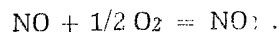
b) s oxidačními činidly typu chlorečnanů se tvoří komplexní sloučenina, která se přeskupí na kyselinu sírovou podle reakcí: (Halperin, J. Am. Chem. Soc. 1952, **74**, 379):



Mnohokrát bylo ověřeno, že přechodně nevzniká kysličník sírový, a technologie výroby kyseliny sírové komorovým způsobem dává jiný příklad takové přeměny kysličníku siřičitého v kyselinu sírovou bez přechodného vzniku kysličníku sírového. Podle Berla probíhá řada reakcí:



Komplexní sloučenina $\text{H}_2\text{SO}_3 \cdot \text{NO}_2$, vzniklá adicí kysličníku dusičitého na kyselinu siřičitou, se přeskupí v kyselinu sulfonylnovou $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NO}$ (fialovou), která je sloučeninou velmi nestálou, rozkládající se na kyselinu sírovou a kysličník dusný, který se pak snadno oxiduje vzdušným kyslíkem podle rovnice



Kysličník dusičitý se tedy neustále regeneruje.

Vytvrzení pryskyřice se dosáhne působením kyseliny sírové, vytvořené buď z jediné chemické sloučeniny (sulfurylchloridu), nebo z plynného kysličníku siřičitého, což je sloučenina stálá a redukční, která se zavádí do směsi současně s oxidačním plynem typu

například chloru, nebo výhodně z kyslíčnicku siřičitého přiváděného v plynném stavu do směsi, která byla předem vytvarována a zahrnuje písek, pryskyřici a oxidační činidlo (peroxid, hydroperoxid, peroxid vodíku), kteréžto oxidační činidlo, slučující se s kyslíčnickem siřičitým, se rozptýlí homogenně a pravidelně ve směsi, aby vytvrzení, vyvolané během několika sekund po průchodu sloučeniny kyslíčnicku siřičitého mezerami mezi zrny plniva obalených pryskyřicí, bylo rovnoměrné.

Způsob podle vynálezu je v dalším blíže objasněn na příkladech. Hodnoty pevnost v ohybu, uvedené v příkladech, byly získány podle normy DIN.

Příklad 1

Použije se směsi křemičitého písku se 2 % furanmočovinoformaldehydové pryskyřice nebo 1 % furanmočovinoformaldehydové pryskyřice obsahující stopy γ -aminopropyltriethoxysilanu, a s 0,3 % methylketonperoxidu.

Do jader nebo forem, vyrobených z této směsi o omezené životnosti, se pak zavádí proud kyslíčnicku siřičitého po dobu 1 až 5 sekund. Dosažená pevnost v ohybu činí přibližně 3 MPa.

Příklad 2

Použije se směsi křemičitého písku s 1 % kopolymeru fenolové pryskyřice s furfurylalkoholem, obsahujícího stopy γ -aminopropyltriethoxysilanu, a s 0,3 % hydroperoxidu terciárního butylu. Do výrobků, vytvarovaných z této směsi o neomezené životnosti, se pak po dobu 1 až 5 sekund zavádí proud kyslíčnicku siřičitého. Dosažená pevnost v ohybu činí přibližně 3,5 MPa.

Příklad 3

Použije se směsi křemičitého písku s 1 % polymeru silanizovaného furfurylalkoholu a s 0,15 % 70% hydroperoxidu. Do forem, vyrobených z této směsi o neomezené životnosti se pak po dobu 1 až 5 sekund zavádí proud kyslíčnicku siřičitého. Dosažené hodnoty pevnosti v ohybu činí přibližně 4,5 MPa.

Příklad 4

Použije se směsi křemičitého písku s 1 % kopolymeru furanové pryskyřice s epoxidovými a silanizovanými sloučeninami a s 0,15 procenta 70% peroxidu vodíku.

Do výrobků, vytvarovaných z této směsi o neomezené životnosti se pak po dobu 1 až 5 sekund zavádí proud kyslíčnicku siřičitého. Dosažené hodnoty pevnosti v ohybu činí asi 4,5 MPa.

Příklad 5

Použije se směsi křemičitého písku s 1 % kopolymeru furanové pryskyřice s nenasyčenými sloučeninami. Do výrobků vytvarovaných z této směsi o neomezené životnosti se pak po dobu 1 až 5 sekund zavádí proud vzduchu se sulfurylchloridem. Dosažené hodnoty pevnosti v ohybu činí přibližně 4,8 MPa.

Příklad 6

Použije se směsi jedné z pryskyřic, popsaných v příkladech 1 až 5, s křemičitým pískem, k němuž byl přidán benzensulfochlorid a 0,1 % peroxidu vodíku.

Zavádění plynu je stejné jako v předchozích příkladech, avšak množství kyslíčnicku siřičitého jsou menší o 50 %.

Příklad 7

Pro výrobu žáruvzdorných výrobků se použije směsi zahrnující žáruvzdorné látky (kyslíčnick zirkoničitý, šamot, sillimanit atd.), různé pryskyřice a jejich funkční činidla, jak jsou popsány v příkladech 1 až 6. Zaváděním kyslíčnicku siřičitého, sulfurylchloridu, sulfoxidací a sulfochlorací se získají výrobky, jejichž žáruvzdornost zůstala zachována.

Příklad 8

Pro výrobu stavebních materiálů (cihel, tvárnic, dlaždic, desek atd.) se použije směsi písku nebo štěrku s alespoň jednou pryskyřicí v množství 1 až 10 %, podle požadované mechanické pevnosti a s alespoň jedním funkčním činidlem, jak jsou popsány v příkladech 1 až 6. Zaváděním kyslíčnicku siřičitého, sulfurylchloridu, sulfoxidací nebo sulfochlorací se získají výrobky nebo ihned použitelné hmoty, které nevyžadují obvyklého dlouhého sušení nebo tvrdnutí.

U všech těchto příkladů, dokládajících použití podle vynálezu, není životnost písku před zavedním kyslíčnicku siřičitého nebo sulfurylchloridu omezena. Jakmile se začne zavádět plyn, dochází k prudké exotermní reakci, kterou se vytvrzení ještě urychlí, protože toto zpravidla probíhá v rozmezí 1 až 5 sekund. Má-li se dosáhnout pomalejšího tuhnutí, stačí zmenšit množství kyslíčnicku siřičitého a oxidačního činidla nebo množství furfurylchloridu.

Ačkoliv vynález byl blíže objasněn několika typickými příklady, jsou v jeho rámci možné různé obměny postupu, nebo je možno do směsi nebo do plynu přidat i jiná funkční činidla, která reagují s některou složkou směsi k vytvoření alespoň jedné silné kyseliny, schopné zpolymerovat pryskyřici během velmi krátké doby.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob vytvrzování směsi, zahrnující nejméně jedno zrnité plnivo a nejméně jednu kysele vytvrditelnou pryskyřici pro spojení zrn plniva a určené zejména pro výrobu slévárenských forem a jader, jakož i pro výrobu žáruvzdorných výrobků, brusných výrobků nebo konstrukčních materiálů, při němž se do směsi uvádí kysličník siřičitý, vyznačující se tím, že se do směsi přidá činidlo pro oxidaci kysličníku siřičitého v hmotnostním množství 0,01 až 5 %, vztaženo na hmotnostní množství směsi, před uváděním kysličníku siřičitého nebo současně s ním.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že v případě současného uvádění kysličníku siřičitého a oxidačního činidla se oxidační činidlo přidává v podobě aerosolu nebo plynu, nebo sloučené s kysličníkem siřičitým, v podobě plynné nebo aerosolové, snadno rozložitelné chemické sloučeniny.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se oxidační činidlo homogenně promísí se směsí před uváděním kysličníku siřičitého, přičemž se oxidační činidlo v tomto případě přidá v podobě kapaliny nebo tuhé látky.

4. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se do směsi zavádí sulfurylchlorid.

5. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že okysličovadlem nebo nosičem kyslíku je peroxid, hydroperoxid, hydroxyhydro-

peroxid, chlorečnan, chloristan, chloritan, hydrochlorid, perbenzoan, kysličník kovu, manganistan nebo kyselina monoperftalová.

6. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že oxidačním činidlem předem přidaným do směsi je peroxid methylethylketonu, peroxid vodíku nebo peroxid terciárního butylu.

7. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se do směsi současně uvádí plynný chlor a kysličník siřičitý.

8. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se do směsi současně s plynem nebo aerosolem uvádí vzduch nebo kyslík.

9. Způsob podle bodů 2 až 8, vyznačující se tím, že se k plynu nebo aerosolu přidá netečný plyn pod tlakem, jako je dusík nebo kysličník uhličitý.

10. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se do směsi přidá kyselý urychlovač vytvrzování, například kyselina monoperftalová, kyselina p-toluensulfonová, benzensulfochlorid, benzochinon nebo hydrochlorid-hydroxylaminu.

11. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako oxidační činidlo se přidá produkt oxidace, samooxidace nebo fotooxidace furanů nebo jiné samooxidující sloučeniny, například kumenu, popřípadě sensibilizované přidáním derivátu chinonů, ketonů, eosinu, proflavinu.