

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

113270

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.12.77 (P. 202784)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.10.78

Opis patentowy opublikowano: 27.02.1982

Int. Cl.²

B22C 1/22

C08G 18/20

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Andrzej Błądzki, Wojciech Gutowski, Wacław
Królikowski, Alicja Kwasek

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Szczecińska, Szczecin (Polska)

Masa formierska i rdzeniowa

Przedmiotem wynalazku jest masa formierska i rdzeniowa do wyrobu form i rdzeni odlewniczych.

Znane w odlewnictwie masy formierskie i rdzeniowe ze spoiwem zawierającym aktywne grupy wodorotlenowe utwardzane poliizocyjanianami charakteryzują się obok wielu zalet, jak duża wytrzymałość i stosunkowo mała gazotwórczość pewnymi wadami, spośród których najpoważniejszą jest powolny częstokroć proces wiązania.

W celu przyspieszenia procesu wiązania tych mas zachodzi konieczność stosowania bardzo aktywnych, ale równocześnie toksycznych układów katalizujących, na przykład przedmuchiwanie aminą (opis patentowy polski nr 65 687, opis patentowy Republiki Federalnej Niemiec nr 1 804 138).

Znane jest także przedmuchiwanie masy amoniakiem i pochodnymi, jak metyloaminą, dwumetyloaminą, trójmetyloaminą, etyloaminą, dwuetyloaminą, trójetyloaminą (opisy patentowe Republiki Federalnej Niemiec nr 1 608 337, 2 114 515, 2 039 330, 2 348 226).

Obok przedmuchiwania czystymi aminami stosuje się też ich mieszaniny z dwutlenkiem węgla (opis patentowy Republiki Federalnej Niemiec nr 1 608 338), oraz z powietrzem (opis patentowy Republiki Federalnej Niemiec nr 2 039 330).

Stosuje się przedmuchiwanie masy parą wodną, dodawanie wody lub przedmuchiwanie azeotropem trójetyloamina-woda-aceton (opisy patentowe Republiki Federalnej Niemiec nr 2 040 437 i 2 039 330).

Ze względu na to, że użycie toksycznych gazów stwarza duże trudności w uszczelnieniu oprzyrządowania oraz z neutralizacją pozostałości gazowych i jednocześnie istotnie podwyższa koszty przygotowania mas formierskich, stosuje się do zwiększenia szybkości wiązania mas służących do wytwarzania dużych form i rdzeni płynne lub stałe katalizatory – na przykład nafteniany zwłaszcza kobaltu, ołowiu i cynku (opisy patentowe Republiki Federalnej Niemiec nr 1 608 337, 2 114 515, 1 907 590, 1 299 373, 1 608 338, Wielkiej Brytanii nr 1 312 567, opis patentowy polski nr 79 815, opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej nr 3 429 848), dwulaurynian dwubutylocyny (opisy patentowe Republiki Federalnej Niemiec nr 2 114 515, 2 011 365, opis patentowy Wielkiej Brytanii nr 1 312 567, opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej

nr 3 429 848) oraz organiczne i nieorganiczne nadtlenki (opisy patentowe Republiki Federalnej Niemiec nr 1 608 337, 1 907 590, 1 299 373, opis patentowy nr 81 466, oraz 79 815).

Wymienione związki chemiczne, a także imidazole np. 2-metyloimidazol (polskie zgłoszenie patentowe nr P-184 756, opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej nr 3 152 094, opis patentowy Wielkiej Brytanii nr 997 395 oraz opis patentowy Holandii nr 651 395) znane są jako katalizatory do syntezy poliuretanów. Jeśli jednak podczas syntezy poliuretanów katalizatory te cechuje duża aktywność, to w przypadku mas formierskich nie wykazują one tych właściwości.

Masy formierskie przygotowane z tymi katalizatorami charakteryzuje nieoczekiwane powolne wiązanie oraz mała żywotność. Wynika to z faktu, że masa formierska stanowi specyficzny układ napełniony, w którym napełniaczem jest nieobojętny chemicznie piasek, najczęściej kwarcowy, w ilości od 98 do 98,5%. Piasek kwarcowy zawiera znaczną ilość następujących zanieczyszczeń chemicznych: alkalia – do 1%, węglany – do 1%, związki żelaza – do 4%, woda – do 0,3% (L. Lewandowski „Materiały formierskie”, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa – Kraków 1971, W. Sakwa, T. Wachelko – „Teoria i praktyka technologii materiałów formierskich”, Wydawnictwo Śląskie 1970). Te chemiczne zanieczyszczenia piasku przekraczają często ilość spoiwa – żywicy poliestrowej stosowanej w ilości od 0,75 do 1,2% oraz utwardzacza – poliizocyjanianu używanego najczęściej w ilościach od 0,3 do 0,75%.

Każde z wymienionych zanieczyszczeń chemicznych rozpatrywane jako oddzielny i jedyny dodatek do układu żywica poliestrowa/izocyjanian wywiera odmienny, opisany poniżej wpływ na przebieg reakcji grup izocyjanianowych i hydroksylowych. Alkalia powodują z reguły przyspieszenie procesu poliaddycji (W. Olczyk – „Poliuretany”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1968).

Jednak badania dotyczące nie czystych poliuretanów, lecz mas formierskich ze spoiwami organicznymi, w tym także z żywicami poliestrowymi wiązanymi izocyjanianami wykazują zdecydowanie negatywny wpływ alkaliów na prędkość wiązania masy i jej końcowe wytrzymałości (J. Dlezek – „Grundeigenschaften der Quarzsanden für Formsandmischungen mit organischen Bindemitteln” 41 Międzynarodowy Kongres Odlewniczy, Liege 1974, W. Tilch – „Giessereitechnik”, nr 4/1976, H. Siepmann – „Giesserei”, nr 21/1974, J. Nitsche, D. Boenisch – „Giesserei”, nr 21/1970, R. Molckoff – „Giesserei”, nr 18/1973).

Woda reagując z grupami izocyjanianowymi zmniejsza czynną ilość izocyjanianu. Powstające podczas tej reakcji dwutlenki węgla usadwiają się w mostkach wiązań powodując osłabienie ich wytrzymałości. Część wytworzonego dwutlenku węgla wchodzi w reakcję z wodą higroskopijną piasku oraz wodą zawartą w żywicy powoduje wytworzenie kwasu węglowego. Powoduje to w konsekwencji spowolnienie reakcji grup izocyjanianowych i hydroksylowych wskutek zakwaszenia środowiska (H. L. Heiss, F. P. Combs, P. G. Gemeinhardt, J. H. Saunders, E. E. Hardg – Industrial and Engineering Chemistry, 51/1959, Olczyk – „Poliuretany”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1968).

Związki żelaza, zwłaszcza Fe^{++} wpływają szczególnie negatywnie na wytrzymałość masy (J. Dlezek – 41 Międzynarodowy Kongres Odlewniczy, Liege 1974).

Także grupy hydroksylowe występujące na powierzchni piasku mogą wchodzić w reakcję z grupami izocyjanianowymi. Znacznie rozwinięta powierzchnia piasku, na której rozłożone są wymienione powyżej domieszki chemiczne sprzyja zwiększeniu siły i szybkości ich oddziaływania na proces poliaddycji.

Proces wiązania mieszaniny składającej się z tak znacznej ilości reagentów, których oddzielne oddziaływanie opisano powyżej, przebiega zawsze w kierunku nieoczekiwanym, co stwierdza cytowana literatura przedmiotu oraz prezentowane poniżej badania własne autorów.

Badania przeprowadzono dla układu napełnionego zawierającego 98% piasku kwarcowego, 0,75% żywicy poliestrowej ($LOH=210$) oraz 0,75% poliizocyjanianu o zawartości 35% wagowych grup izocyjanianowych.

Jako miarę postępu reakcji przyjęto wytrzymałość na ściskanie po czasie 1, 2, 3 i 5 godzin dla różnych zawartości przyspieszaczy. Dla porównania podano w tablicy 1 przebieg procesu sieciowania masy bez dodatku przyspieszacza.

Z przedstawionych danych wynika, że zastosowanie w masie formierskiej wiązanej układem żywica poliestrowa/izocyjanian przyspieszacza znanego jako skuteczny środek w syntezie poliuretanów, częstokroć nie tylko nie powoduje widocznego przyspieszenia procesu wiązania masy, lecz dodatkowo ten proces hamuje.

W trakcie obszernych badań nad opracowaniem masy ze spoiwem poliestrowym utwardzanym izocyjanianem, pozbawionej opisanych niedogodności okazało się, że nieoczekiwane efekty w postaci bardzo korzystnego wpływu na przebieg procesu sieciowania dało zastosowanie znanego w syntezie poliuretanów przyspieszacza.

Istota masy formierskiej i rdzeniowej według wynalazku polega na zastosowaniu do niej przyspieszacza w postaci 2-metyloimidazolu w ilości od 0,02 do 5,0 części wagowych spoiwa, korzystnie zaś od 0,6 do 0,8 części wagowych spoiwa. Zaletą masy według wynalazku jest bardzo szybki proces wiązania w początkowym okresie oraz duża żywotność masy.

Tablica 1

Wpływ różnych przyspieszaczy na szybkość wiązania masy formierskiej

Lp.	Przyspieszacz		Wytrzymałość na ściskanie • $0,980665 \cdot 10^2$ kPa po czasie (godz)			
	nazwa	zawartość %	1	2	3	5
	Masa bez dodatku				—	
	Poliester NCO = 2					
	Poliizocyjanian OH = 1		0	0,45	0,7	1,5
1.	dwuetanoloamina	0,2–0,6	0,2	0,4	0,7	1,3
2.	trójetanoloamina	0,2–0,6	0,1	0,4	0,7	1,3
3.	2-aminoetyloetanolamina	0,2–0,6	0,2	0,5	0,8	1,8
4.	morfolina	0,2–0,4	0	0,5	0,8	1,6
		0,6	0	0,6	0,9	1,6
5.	piperydyna	0,2–0,6	0,2	0,4	0,7	1,3
6.	piperazyna	0,2	0,3	0,5	0,9	2,5
		0,6	0,3	0,5	0,9	1,9
7.	2-metylo-5-nitroimidazol	0,6	0,2	0,5	0,8	1,8
8.	N-butylodwuetanoloamina	0,2	0,2	0,4	0,7	1,4
9.	oktenian cyny	0,4	0,4	0,7	1,2	1,8

Przedmiot wynalazku przedstawiono w przykładzie wykonania.

Masa formierska według wynalazku ma skład:

- 1) piasek kwarcowy – 100 części wagowych
- 2) żywica poliestrowa (liczba hydroksylowa = 210 mg KOH/g, lepkość w 25°C = 1000 cP) – 0,8 części wagowych
- 3) toluilenodwuzocyjanian – 0,8 części wagowych
- 4) 2-metyloimidazol – 0,8% w stosunku do spoiwa

Masa ta osiąga następujące własności wytrzymałościowe:

$$R_c^{1h} = 1 - 2 \cdot 0,980665 \cdot 10^2 \text{ kPa}$$

$$R_c^{2h} = 4 - 5 \cdot 0,980665 \cdot 10^2 \text{ kPa}$$

$$R_c^{5h} = 7 - 8 \cdot 0,980665 \cdot 10^2 \text{ kPa}$$

$$R_c^{24h} = 25 - 40 \cdot 0,980665 \cdot 10^2 \text{ kPa}$$

Natomiast masa zawierająca dodatek znanego katalizatora, która ma skład jak poniżej:

- 1) piasek kwarcowy – 100 części wagowych
- 2) żywica poliestrowa (liczba hydroksylowa = 210 mg KOH/g, lepkość w 25°C = $1000 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) – 0,8 części wagowych

- 3) toluilenodwuzocyjanian – 0,8 części wagowych
- 4) 3% roztwór naftenianu kobaltu – 0,1 części wagowych

uzyskuje następujące własności wytrzymałościowe:

$$R_c^{1h} = 0,7 - 0,9 \cdot 0,980665 \cdot 10^2 \text{ kPa}$$

$$R_c^{2h} = 2,5 - 3,2 \cdot 0,980665 \cdot 10^2 \text{ kPa}$$

$$R_c^{5h} = 6 - 7 \cdot 0,980665 \cdot 10^2 \text{ kPa}$$

$$R_c^{24h} = 30 - 40 \cdot 0,980665 \cdot 10^2 \text{ kPa}$$

Zastrzeżenie patentowe

Masa formierska i rdzeniowa składająca się ze znanych ogólnie materiałów ogniotrwałych, spoiwa z aktywnymi grupami wodorotlenowymi, związków poliizocyjanianowych oraz przyspieszacza w postaci pochodnej imidazolowej, z n a m i e n n a t y m, że jako pochodną imidazolową zawiera 2-metyloimidazol w ilości od 0,02 do 5,0 części wagowych spoiwa, korzystnie zaś od 0,6 do 0,8 części wagowych spoiwa.