

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 14135

(54) Compositions à mouler utiles en fonderie constituées de sable, d'un liant phénolique et d'un additif améliorant les propriétés de distorsion à chaud.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 08 L 61/06; B 22 C 1/22; C 08 G 8/24, 8/28.

(22) Date de dépôt..... 25 juin 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 53 du 31-12-1981.

(71) Déposant : Société dite : BORDEN, INC., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Ronald Golden, Mathews S. Kulaga et Stephen Shatynski.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne des compositions à mouler, utiles en fonderie pour préparer des moules et des noyaux, qui sont constituées de particules de sable revêtues d'un liant phénolique contenant un additif améliorant les propriétés de distorsion à chaud.

- 5 Les compositions de l'invention sont particulièrement utiles pour la coulée en coquilles bien qu'on puisse les utiliser dans d'autres procédés de l'industrie de la fonderie tels que le procédé en moule chaud, le procédé en moule froid, le procédé sans cuisson et autres. On choisit l'additif parmi les résines novolaques de type phénol-formal-
- 10 déhyde partiellement alkylées dont les radicaux d'alkylation sont choisis parmi les radicaux alkyles comportant 1 à 22 atomes de carbone, les radicaux d'alcènes comportant 3 à 22 atomes de carbone, les radicaux d'alkylbenzènes comportant 8 à 12 atomes de carbone, les radicaux alicycliques saturés et insaturés comportant 6 à 20 atomes de carbone
- 15 et leurs mélanges.

- Pour préparer des moules en coquilles pour la coulée en coquille, on met une composition à mouler pour fonderie constituée de particules de sables enrobées, en contact avec un modèle métallique préchauffé à une température de 200 à 370°C. La résine adjacente au
- 20 modèle chauffé se ramollit sous l'effet de la chaleur et coule autour des grains de sable pour former une coquille adhérant faiblement au modèle. La durée de contact et la température du modèle déterminent l'épaisseur de la coquille pour une composition de fonderie donnée. Lorsque le temps nécessaire à la formation d'une coquille d'épaisseur
- 25 désirée sur le modèle dont elle épouse le contour s'est écoulé on élimine l'excès de sable qui n'adhère pas au modèle et on cuit le modèle avec la coquille qui y adhère à une température élevée comprise entre environ 200 et 370°C pour que la résine novolaque atteigne son stade final et forme une coquille de moulage thermodurcie, rigide et
- 30 autoportante, correspondant à la forme du modèle métallique. Après refroidissement, on sépare la coquille de moulage durcie du modèle avant d'effectuer les opérations de montage et de coulée du métal. L'épaisseur de la paroi de la coquille de moulage peut être comprise entre environ 2,5 et 13 mm et plus.

- 35 Les procédés modernes de moulage qui utilisent des liants chimiques ont tous un objectif commun : l'obtention d'un moule

ou d'un noyau ayant une bonne précision dimensionnelle et permettant donc d'obtenir une pièce moulée répondant aux exigences actuelles qui sont de plus en plus sévères. Pour obtenir cette bonne précision dimensionnelle, on provoque le durcissement du sable lié en le maintenant avec un modèle chaud ou froid de telle sorte qu'il se produise la distorsion dimensionnelle minimale due aux effets thermiques.

Les procédés à chaud ou à froid de production des noyaux ou des moules de fonderie permettent d'obtenir une bonne précision dimensionnelle en ce qui concerne les dimensions aux températures ordinaires. Cependant le sable lié présente des changements dimensionnels considérables sous l'effet de la chaleur du métal fondu si bien que les moules ou les noyaux subissent, dans les conditions de coulée, une dilatation thermique, une distorsion et une rupture. Ces facteurs sont directement liés à la nature du liant et du sable utilisés.

La précision dimensionnelle, la résistance physique et la dureté superficielle d'un noyau ou d'un moule à la température ordinaire n'ont que peu ou pas de rapport avec le comportement lors de la coulée. Aux températures de coulée, le noyau ou le moule peuvent se dilater et se fissurer, se plier et se gauchir ou s'éroder et se ramollir ce qui produit des pièces moulées de qualité médiocre. Pour obtenir des pièces moulées de bonne qualité il est important de connaître les propriétés à température élevée des noyaux et des moules telles que leur dilatation, de savoir s'ils ont tendance à se fissurer et dans quelle mesure ils présentent une déformation plastique et une flexion.

Dans le domaine de la fonderie, on sait ajouter des additifs au sable ou à la résine organique de liaison pour limiter la dilatation thermique du sable enrobé qui peut provoquer une distorsion et une fissuration provoquant des défauts de la pièce moulée. De façon typique on ajoute un plastifiant au liant pour réduire la fragilité aux températures élevées et permettre la dilatation des particules de sable sans fissuration du noyau ou du moule.

L'additif plastifiant classique améliorant les propriétés de distorsion à chaud des moules et des noyaux de fonderie est le Vinsol qui est un ester du glycérol d'une résine de pin foncée

et insoluble dans les hydrocarbures. Cependant le Vinsol est un produit naturel dont les quantités sont donc limitées et qui, lorsqu'il est pyrolysé par le métal liquide chaud, produit beaucoup de fumée et d'odeurs. L'emploi de ce produit devient de plus en plus
5 indésirable en raison de l'importance que l'on attache à la protection de l'environnement et de l'incertitude de l'approvisionnement.

L'invention a pour objet :

un additif pour les liants organiques de fonderie qui améliore la plasticité et les propriétés de distorsion à chaud des
10 noyaux et des moules de fonderie;

un additif qui réduit les émissions de fumée et d'odeurs lors de la préparation de pièces moulées dans les noyaux et les moules de fonderie; et

un additif synthétique dont les propriétés sont égales
15 ou supérieures à celles de l'additif classique et dont l'approvisionnement n'est pas limité.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre de plusieurs exemples de réalisation et en se référant aux dessins
20 annexés sur lesquels les figures 1 à 7 sont des graphiques obtenus lors d'essais de distorsion à chaud d'éprouvettes préparées avec un liant contenant une novolaque partiellement alkylée comme additif améliorant les propriétés de distorsion à chaud; les numéros des figures correspondent à ceux des exemples illustrant la préparation
25 des divers additifs.

Selon l'invention, on prépare une composition à mouler de fonderie à partir de sable, d'un liant phénolique et d'un additif choisi parmi les résines novolaques partiellement alkylées. On choisit l'additif parmi les résines novolaques partiellement alkylées dont
30 les radicaux d'alkylation fixés aux cycles benzènes sont choisis parmi les radicaux alkyles comportant 1 à 22 atomes de carbone, les radicaux d'alcènes comportant 3 à 22 atomes de carbone, les radicaux d'alkylbenzènes comportant 8 à 12 atomes de carbone et les radicaux alicycliques saturés et insaturés comportant 6 à 20 atomes de carbone
35 et de préférence 6 à 10 atomes de carbone.

Les additifs qui viennent d'être décrits améliorent les propriétés de distorsion à chaud et réduisent l'émission des

fumées et des odeurs des moules et noyaux de fonderie faits des compositions à mouler qui les contiennent. D'autres avantages de ces additifs sont la possibilité d'obtenir pratiquement les mêmes résultats concernant les propriétés de distorsion à chaud avec des teneurs inférieures à celles du Vinsol, et leurs points de fusion inférieurs à celui du Vinsol ce qui réduit les besoins en énergie et présente d'autres avantages.

Pour préparer les additifs améliorant les propriétés de distorsion à chaud, on incorpore des alkylphénols comme composés coréagissants à du phénol et du formaldéhyde lors de la préparation des résines novolaques classiques. Des alkylphénols appropriés sont les o-alkylphénols, les p-alkylphénols, les o-, p-dialkylphénols et leurs mélanges. On choisit le radical alkyle parmi les radicaux hydrocarbonés saturés et insaturés droits et ramifiés comportant 1 à 22 atomes de carbone. On peut citer comme exemples caractéristiques d'alkylphénols appropriés, les crésols, les xylénols, les isopropylphénols, les diisopropylphénols, les isopropylidènephénols, les butylphénols, les pentylphénols, les octylphénols, les nonylphénols, les hexadécylphénols et le Cardanol.

On peut également, pour préparer les additifs, alkyler partiellement des résines novolaques classiques avec des composés à insaturation éthylénique choisis parmi les alcènes linéaires, les alcènes ramifiés, les vinylbenzènes et les composés alicycliques insaturés. Les alcènes linéaires et ramifiés comportent environ 3 à 22 atomes de carbone et on peut en citer comme exemples les hexènes, les octènes, les nonènes, les décènes, les éthylhexènes, les pentyldecènes et les alcènes polyinsaturés tels que le myrcène. Les vinylbenzènes contiennent environ 8 à 12 atomes de carbone et on les choisit parmi le styrène, le vinyltoluène, l'indène et l' α -méthylstyrène. Les composés alicycliques insaturés convenant à la préparation des additifs de l'invention contiennent environ 6 à 20 et de préférence 6 à 10 atomes de carbone et consistent en les vinylcyclohexènes, le cyclohexène, le dicyclopentadiène, les pinènes, les camphènes, les dipentènes et d'autres terpènes.

Il semble que, dans la réaction de postalkylation décrite ici, le squelette polymère de la résine novolaque demeure essentiellement inchangé et que les radicaux d'alkylation se fixent

au cycle benzène dans les positions préférées ortho et/ou para. La présente description de l'alkylation d'une résine novolaque ne constitue qu'une illustration d'une voie d'approche connue de l'alkylation des composés à cycle aromatique parmi d'autres bien connues de l'homme de l'art. Il est évident que les revendications couvrent les modifications de l'alkylation d'une résine novolaque évidentes : pour l'homme de l'art. En ce qui concerne la préparation de l'additif par coréaction d'un alkylphénol avec le phénol et le formaldéhyde, il semble que l'alkylphénol participe à la réaction et soit incorporé au squelette polymère. Dans ce cas les radicaux d'alkylation sont introduits dans la structure polymère par suite de la présence des alkylphénols dans le squelette polymère.

On peut préparer essentiellement le même additif par coréaction d'un alkylphénol avec le phénol et le formaldéhyde ou par postalkylation d'une novolaque. Lorsqu'on opère par coréaction, on peut choisir un alkylphénol dont le cycle benzène comporte l'un quelconque des radicaux d'alkylation précédemment décrits. Dans le cas d'une coréaction, il est évident qu'on obtient essentiellement le même produit que lorsqu'on effectue la postalkylation d'une novolaque avec un ou plusieurs radicaux d'alkylation désirés sur le cycle benzène.

De façon appropriée, les rapports pondéraux ou molaires dans l'additif des parties d'alkylphénol aux parties combinées d'alkylphénol et de phénol peuvent être compris entre environ 0,1 et environ 0,9 et mieux entre environ 0,2 et environ 0,7. La teneur en additif du liant peut être comprise entre environ 1 et environ 50% en poids et de préférence entre 10 et 30%. De façon générale on utilise une quantité d'additif suffisante pour obtenir l'amélioration désirée des propriétés de distorsion à chaud.

On choisit la résine de liaison utilisée pour préparer les compositions à base de sable enrobé de résine de l'invention, parmi les résines phénoliques. Bien qu'on puisse utiliser des résols, on préfère choisir la résine parmi les novolaques. Ces résines sont bien connues dans l'art, comme le montre le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 020 254 et bien d'autres.

On prépare généralement les résines novolaques de type phénol-formaldéhyde, par condensation du phénol et du formaldéhyde

en présence d'un catalyseur acide, le formaldéhyde présent dans le mélange réactionnel étant inférieur à l'équivalence stoechiométrique et généralement le rapport molaire du phénol au formaldéhyde étant d'environ 1/0,4 à 1/0,9. Parmi les acides utiles comme catalyseurs
5 pour la préparation des résines novolaques, figurent des acides minéraux tels que l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, des acides organiques tels que les acides sulfoniques comme l'acide p-toluènesulfonique et l'acide phénolsulfonique, des acides carboxyliques tels que l'acide oxalique et l'acide maléique et des acides de Lewis
10 tels que l'acétate de zinc et le trifluorure de bore.

Pour préparer les résines novolaques, on ajoute le catalyseur acide au milieu réactionnel contenant le phénol et le formaldéhyde réagissant à une concentration d'environ 0,1 à 5,0 % par rapport au poids du phénol. On chauffe ensuite les composés réagissants
15 à une température comprise entre 80 et 160°C jusqu'à ce que la teneur en formaldéhyde libre du milieu réactionnel atteigne des valeurs inférieures à environ 3 % en poids ce qui indique que la réaction est pratiquement achevée. On chasse ensuite l'eau produite par la réaction.

Pour transformer la résine novolaque de type phénol-formaldéhyde à l'état thermodurci, on lui ajoute un agent de durcissement tel que le formaldéhyde, le paraformaldéhyde ou l'hexaméthylène-tétramine. L'agent de durcissement que l'on utilise le plus couramment pour transformer une résine novolaque de type phénol-formaldéhyde est l'hexaméthylène-tétramine et on peut utiliser cet agent dans la pratique
20 de l'invention.

On peut utiliser la résine de liaison en des quantités comprises entre environ 1 et 10 % et de préférence 2 et 5% par rapport au poids du sable. La quantité de résine utilisée varie selon la nature du sable et on peut pratiquement utiliser un sable quelconque
30 pour la coulée en coquille. Bien entendu on peut utiliser comme résine de liaison la novolaque utilisée pour préparer l'additif. La différence essentielle est qu'on modifie par alkylation partielle la résine novolaque utilisée comme additif tandis qu'on utilise le plus généralement comme résine de liaison une novolaque non modifiée de type phénol-formaldéhyde.
35

On mesure les propriétés de distorsion à chaud avec un appareil de mesure BCIRA. Dans cet essai on charge en porte à faux

une éprouvette de sable lié mesurant 2,5 x 13 x 114 mm et on applique une charge descendante à l'extrémité libre de l'éprouvette puis on chauffe fortement au centre de la face inférieure. Par suite de la différence de dilatation thermique entre la face chaude et la face supérieure opposée froide, l'éprouvette se relève en s'éloignant de la source de chaleur. On mesure l'importance de la courbure et on l'enregistre sous la forme d'une dilatation ascendante. En raison de la nature thermoplastique du liant, à un certain moment du chauffage, le sable lié ne se relève plus en s'opposant à la charge et il se produit ensuite une courbure inverse. On mesure également l'importance de cette distorsion inverse qui est enregistrée sous la forme d'une distorsion descendante. Enfin, la poursuite de la décomposition du liant provoque une diminution de la résistance mécanique et l'affaissement de l'éprouvette. Les mouvements que présente l'éprouvette se produisent dans les noyaux et les moules lors de la coulée, ce qui provoque dans les noyaux minces une distorsion et dans les moules la formation de veines, la fissuration, l'érosion et l'écaillage. A cet égard les conditions d'essai simulent celles que l'on observe en pratique en fonderie.

Pour illustrer les propriétés de distorsion à chaud, on prépare une éprouvette de façon habituelle avec comme liant la résine novolaque décrite dans l'exemple 1. On effectue l'essai avec l'appareil BCIRA selon une technique standard. La figure 1 représente la graphique obtenu avec l'appareil d'essai BCIRA, la distance étant représentée en ordonnées et le temps (minutes) en abscisses. La portion OA du graphique correspond à la dilatation thermique ascendante principale s'opposant à la charge et elle indique également la résistance mécanique à chaud. La distance YA est proportionnelle au temps pendant lequel cette dilatation et la résistance mécanique à chaud persistent. La dilatation ascendante maximale est atteinte au point A après quoi, en raison de l'accroissement de la température et de la thermoplasticité, la charge n'est plus supportée et on observe la portion descendante AB de la courbe. Cette portion indique la thermoplasticité due au chauffage. Beaucoup de liants présentent un certain thermodurcissement pendant cette période et à un point particulier la thermoplasticité peut disparaître. Dans ce cas, la déviation de l'éprouvette peut demeurer pratiquement constante ou il peut se

produire une nouvelle dilatation s'opposant à la charge par suite d'une reprise de la résistance mécanique à chaud. Ceci correspond à la portion BC du graphique. Eventuellement, il se produit un affaïssement complet de l'échantillon ou une rupture comme indiqué au point D.

L'invention vise principalement à accroître la résistance à l'affaïssement de la portion BC de la courbe pour améliorer l'uniformité de la distribution des effets thermiques et de leur dissipation. On réduit ainsi la formation de veines, on obtient une surface plus uniforme et généralement une uniformité dimensionnelle accrue de la pièce moulée. Sur la figure 1, la portion BC correspond à environ 1,6 minute ce que l'on considère comme insuffisant. La figure 3 représente un graphique obtenu lorsqu'on soumet à l'essai avec l'appareil BCIRA une éprouvette préparée avec le liant de l'exemple 3 qui contient un additif améliorant les propriétés de distorsion à chaud. La portion BC de ce graphique est de 4,2 minutes ce que l'on considère comme excellent. De façon générale une portion BC ou un intervalle de résistance à l'affaïssement supérieur à environ 2 minutes indiquent que les moules et noyaux ont une stabilité dimensionnelle acceptable.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'emploi de résines novolaques partiellement alkylées comme additifs améliorant les propriétés de distorsion à chaud avec les résines novolaques classiques de liaison que l'on utilise pour mouler le sable en fonderie. Bien que ces exemples concernent uniquement des résines novolaques de liaison, on peut également utiliser avec les additifs améliorant les propriétés de distorsion à chaud des résines de liaison de type résol.

Exemple 1

30 Résine classique d'enrobage à chaud.

On chauffe à reflux 645 g de phénol, 1,3 g d'acide sulfurique concentré et 309 g de formaldéhyde aqueux à 50 % puis on effectue une distillation atmosphérique à 140°C. On ajoute à la résine fondue chaude, 37 g de stéarate de calcium en poudre et on disperse uniformément. Ensuite on disperse uniformément dans la masse 25 g d'acide salicylique puis on refroidit pour obtenir un solide résineux dur ayant un point de ramollissement bille et anneau d'environ 90°C.

Exemple 2Novolaque postalkylée

On chauffe à reflux 625 g de phénol, 262 g de formaldéhyde aqueux à 50% et 8 g d'acide sulfurique à 25% puis on distille à la pression atmosphérique à la température de 140°C. On ajoute en une heure 344 g de dipentène (dl-limonène) en réglant la vitesse d'addition pour maintenir la température de la réaction exothermique entre environ 130 et 135°C. Après une réaction brève à environ 140°C, on chasse l'excès de dipentène et d'eau. Le produit résineux dur a un point de ramollissement bille et anneau de 105 à 109°C.

Exemple 3Novolaque postalkylée

On prépare une résine novolaque phénolique modifiée selon un mode opératoire semblable à celui de l'exemple 2, si ce n'est qu'on remplace le dipentène par l' α -pinène.

Exemple 4Copolymère (30/70) de nonylphénol/phénol avec un rapport molaire F/P de 0,83.

On chauffe à reflux 205 g de nonylphénol et 479 g de phénol avec 10,6 g d'acide sulfurique à 30%, 300 g de formaldéhyde aqueux à 50% et 50 ml de toluène. On distille le produit à la pression atmosphérique à la température de 140°C pour obtenir une résine solide ambrée ayant un point de ramollissement bille et anneau de 122°C.

Exemple 5Copolymère (60/40) de nonylphénol/phénol avec un rapport molaire F/P de 0,66

On chauffe à reflux 880 g de nonylphénol et 636 g de phénol avec 420 g de formaldéhyde aqueux à 50 % et 21 g d'acide sulfurique à 30%. On distille le produit réactionnel à la pression atmosphérique à une température de 155°C puis on distille sous un vide de 711 mm Hg à 165°C. Le produit est une résine dure ambrée.

Exemple 6Novolaque pure d'octylphénol

On chauffe à reflux 1150 g d'octylphénol avec 30 g d'acide oxalique et 300 g de formaldéhyde aqueux à 50%. On distille le produit réactionnel à la pression atmosphérique à 150°C puis on

applique lentement un vide atteignant 686 mm Hg à la température de 154°C. Le produit résineux dur a un point de ramollissement bille et anneau de 120°C.

Exemple 7

5 Novolaque pure de nonylphénol

On chauffe à reflux 1 050 g de nonylphénol avec 240 g de formaldéhyde aqueux à 50 % et 4 g d'acide sulfurique concentré. On distille le produit réactionnel à la pression atmosphérique à 150°C pour obtenir un produit résineux dur ayant un point de ramol-

10 lissement bille et anneau de 93°C.

Exemple 8

Mélange préalable de l'additif améliorant les propriétés de distortion à chaud avec une résine classique d'enrobage à chaud.

On prépare une résine classique d'enrobage à chaud

15 comme décrit dans l'exemple 1 et on ajoute 20 parties en poids de la novolaque postalkylée décrite dans l'exemple 2 à 80 parties en poids de la résine fondue et on mélange jusqu'à répartition uniforme de l'additif dans la masse.

Exemple 9

20 Procédé classique d'enrobage à chaud

On chauffe à environ 163°C, 4 kg de sable siliceux d'Arrowhead ayant une finesse AFS de 70 et on agite dans un mélangeur-malaxeur Simpson préchauffé. On introduit dans le mélangeur environ 140 g d'une résine classique d'enrobage à chaud en paillettes, dont

25 le produit de l'exemple 1 constitue un exemple typique et on malaxe à l'état humide pendant environ 60 secondes pour enrober uniformément le sable de la résine fondue. On ajoute ensuite au mélangeur 55 g d'une solution aqueuse à 40% d'hexaméthylènetétramine puis environ 25 g d'eau. On poursuit le mélange pendant environ 2 minutes

30 tandis que la résine se transforme en résitol et forme un revêtement sec sur le sable. Finalement, on ajoute environ 2 g de stéarate de calcium comme lubrifiant et on poursuit le mélange pendant une période brève pour que le lubrifiant recouvre uniformément les grains de sable enrobés avant de décharger le produit fini.

35 Exemple 10

Additions successives de résine et d'additif

On chauffe 4 kg de sable siliceux à environ 177°C et

on agite dans un mélangeur-malaxeur Simpson préchauffé. On introduit dans le mélangeur environ 30 g d'un additif en paillettes ou en poudre améliorant les propriétés de distorsion à chaud tel que décrit dans les exemples 2 à 5, puis, immédiatement, environ 110 g de la résine classique d'enrobage à chaud décrite dans l'exemple 1.

On peut inverser l'ordre des additions ou mélanger à sec les deux matières avant de les introduire dans le mélangeur. On poursuit le mélange à sec pendant environ 60 secondes puis on ajoute environ 55 g d'une solution aqueuse à 40% d'hexaméthylène-tétramine et environ 25 g d'eau de refroidissement. On poursuit le mélange pendant environ 2 minutes pendant que le revêtement sèche puis on ajoute environ 2 g de stéarate de calcium pour revêtir le sable sec avant de le décharger du mélangeur.

Exemple 11

Enrobage avec une résine à laquelle on a préalablement mélangé un additif.

On enrobe à chaud 4 kg de sable siliceux comme décrit dans l'exemple 9 avec environ 140 g de la résine décrite dans l'exemple 8 pour obtenir un sable enrobé présentant une amélioration des propriétés de distorsion à chaud.

Exemple 12

Résine d'enrobage à chaud modifiée

On prépare une résine d'enrobage à chaud classique comme décrit dans l'exemple 1 et on ajoute 10 parties en poids de la novolaque postalkylée décrite dans l'exemple 2 à 100 parties en poids de la résine fondue et on mélange jusqu'à répartition uniforme de l'additif dans la masse. On dilue la résine à environ 70 % de matières solides avec un solvant qui est un mélange 60/20/20 en poids d'éthanol dénaturé, de méthanol et d'acétone pour obtenir un produit résineux visqueux.

Exemple 13

Procédé d'enrobage à chaud

On introduit environ 4 500 g de sable siliceux dans un mélangeur-malaxeur Simpson avec environ 35 g d'un mélange d'environ 75 parties en poids d'hexaméthylènetétramine et 25 parties en poids de stéarate de calcium. Après avoir mélangé pendant environ 1 minute pour répartir uniformément le mélange sur le sable, on

ajoute environ 200 g de la résine d'enrobage à chaud modifiée décrite dans l'exemple 12 et on poursuit le mélange pendant environ 2 minutes. On insuffle ensuite, dans le mélangeur, de l'air chaud ayant une température d'environ 177 à 204°C en poursuivant le mélange jusqu'à ce que le sable enrobé soit sec et fluide. Le sable enrobé préparé ainsi avec la résine modifiée a des propriétés de distorsion à chaud supérieures à celles d'un sable enrobé préparé à partir de résine classique d'enrobage à chaud.

Exemple 14

10 Essais de distorsion à chaud

On prépare des éprouvettes à partir des compositions de fonderie décrites dans l'exemple 9 par insufflation du sable enrobé avec une pression d'air de 2,8 bars au moyen d'un éjecteur ("coreshooter") dans une boîte à noyau dont les dimensions intérieures sont 25 x 13 x 114 mm. On chauffe la boîte à noyau à environ 250°C et on durcit le sable enrobé pendant 2 minutes. On éjecte les éprouvettes de la boîte à noyau et on les laisse refroidir jusqu'à la température de la pièce tandis qu'elles reposent sur leur bord. On soumet ensuite les éprouvettes à l'essai de distorsion à chaud BCIRA; on obtient les graphiques illustrés par les figures 1 à 7 qui correspondent respectivement aux exemples 1 à 7. Les interprétations qualitatives de ces essais figurent ci-dessous.

Exemple n°	Additif	Rapport molaire F/P	Pourcentage ajouté	Performances
25	1	-	-	mauvaises
	2	novolaque postalkylée par le dipentène (rapport pondéral dipentène/phénol : 0,55/1)	0,66 10 20	bonnes excellentes
30	3	novolaque postalkylée par l' α -pinène (rapport pondéral α -pinène/phénol : 0,55/1)	0,66 20	excellentes
35	4	copolymère de nonylphénol-phénol (rapport pondéral 30/70)	0,83 20	assez bonnes
	5	copolymère de nonylphénol-phénol (rapport pondéral 60/40)	0,66 20	excellentes
40	6	novolaque d'octylphénol	0,9 20	mauvaises
	7	novolaque de nonylphénol	0,83 20	mauvaises

Le rapport molaire F/P représente le rapport molaire formaldéhyde/phénol (somme des alkylphénols et du phénol); le pourcentage ajouté est le pourcentage de résine novolaque partiellement alkylée ajouté au liant; et les valeurs indiquées entre parenthèses à côté des novolaques utilisées comme additifs correspondent à la composition pondérale de l'additif.

Les résultats ci-dessus montrent les propriétés inattendues de distorsion à chaud qu'apporte l'emploi d'un additif des compositions utiles pour former des moules et des noyaux à base de sable pour couler les métaux. Dans tous les cas, le liant phénolique est une résine novolaque et l'additif est une novolaque partiellement alkylée. Les résultats du tableau ci-dessus montrent également que les additifs constitués de novolaques sont inefficaces lorsque le phénol est remplacé complètement par l'octylphénol ou le nonylphénol, comme c'est respectivement le cas des exemples 6 et 7.

Comme précédemment indiqué, la diminution de la production de fumée et d'odeur constitue un avantage des additifs de l'invention par rapport à ceux couramment utilisés. Cette diminution est très importante. Bien qu'il soit difficile de la chiffrer, on estime qu'elle est de l'ordre de 50 %. Il est également important de noter un autre avantage qui n'a pas été précédemment mentionné. Pour obtenir approximativement les mêmes propriétés de déformation à chaud des moules et des noyaux en sable, il suffit d'utiliser une quantité d'additif de l'invention inférieure à la quantité de Vinsol. Dans ce cas également il est difficile de donner des valeurs précises en raison des très nombreuses variables qui influent sur la quantité d'additif utilisée, néanmoins on estime que la quantité d'additif de l'invention correspond à environ 70 à 80 % de la quantité de Vinsol normalement utilisée dans des compositions semblables.

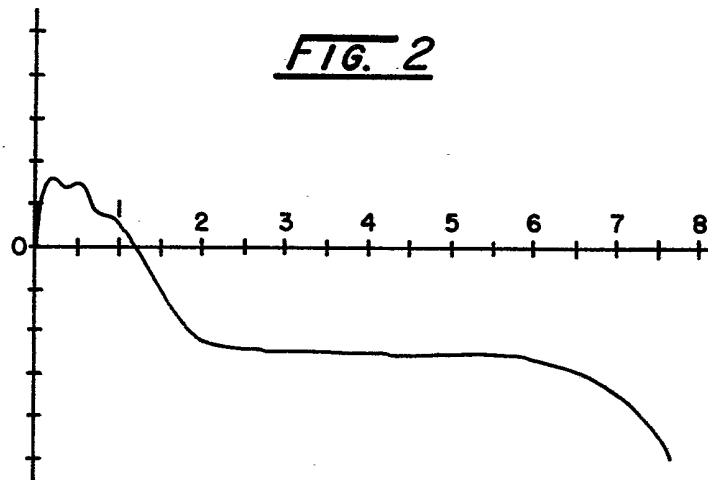
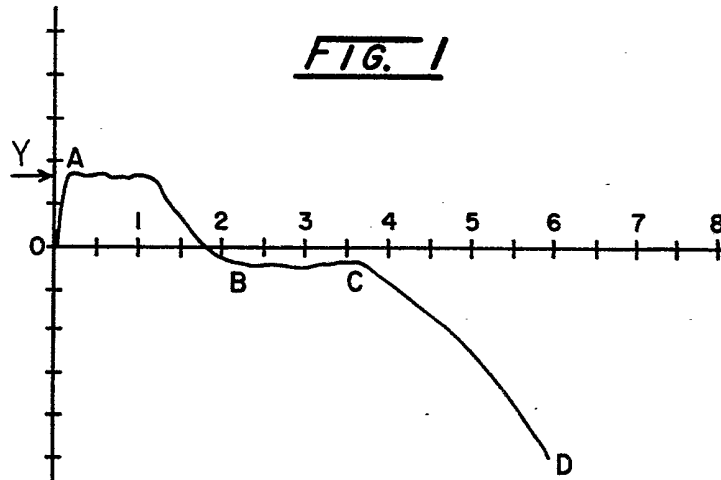
Bien entendu diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Composition à mouler utile en fonderie caractérisée en ce qu'elle est constituée de sable, d'une quantité de résine phénol-formaldéhyde de liaison efficace pour lier ensemble les particules de sable et d'une quantité d'un additif suffisante pour
5 améliorer les propriétés de distorsion à chaud des articles faits à partir de cette composition, l'additif étant choisi parmi les résines novolaques de type phénol-formaldéhyde partiellement alkylées dont les radicaux d'alkylation sont choisis parmi les radicaux alkyles comportant 1 à 22 atomes de carbone, les radicaux d'alcènes
10 comportant 3 à 22 atomes de carbone, les radicaux d'alkylbenzènes comportant 8 à 12 atomes de carbone, les radicaux alicycliques saturés ou insaturés comportant 6 à 20 atomes de carbone et leurs mélanges.
2. Composition à mouler utile en fonderie selon la revendication 1, caractérisée en ce que, pour préparer l'additif,
15 (a) on fait coréagir avec du phénol et du formaldéhyde un alkyl-phénol dont le radical alkyle est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés linéaires et ramifiés saturés et insaturés comportant 1 à 22 atomes de carbone, ou
20 (b) on effectue la postalkylation d'une résine novolaque avec des composés d'alkylation choisis parmi les alcènes comportant 3 à 22 atomes de carbone, les vinylbenzènes comportant 8 à 12 atomes de carbone, les composés alicycliques comportant 6 à 20 atomes de carbone et leurs mélanges.
- 25 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la résine phénol-formaldéhyde de liaison est une novolaque qui est présente à raison d'environ 1 à 10 % par rapport au poids du sable.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée
30 en ce que la quantité d'additif est comprise entre environ 1 et 50% par rapport au poids de la résine de liaison.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'on utilise l'additif à raison de 10 à 30% et en ce que les radicaux d'alkylation comportent 6 à 10 atomes de carbone.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que dans l'additif le rapport du poids de l'alkylphénol aux poids combinés de l'alkylphénol et du phénol est d'environ 0,1/1 à 0,9/1 et le rapport des moles de formaldéhyde aux moles combinées
5 d'alkylphénol et de phénol est d'environ 0,4/1 à 0,9/1.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le rapport du poids de l'alkylphénol aux poids combinés de l'alkylphénol et du phénol est d'environ 0,2/1 à 0,7/1.



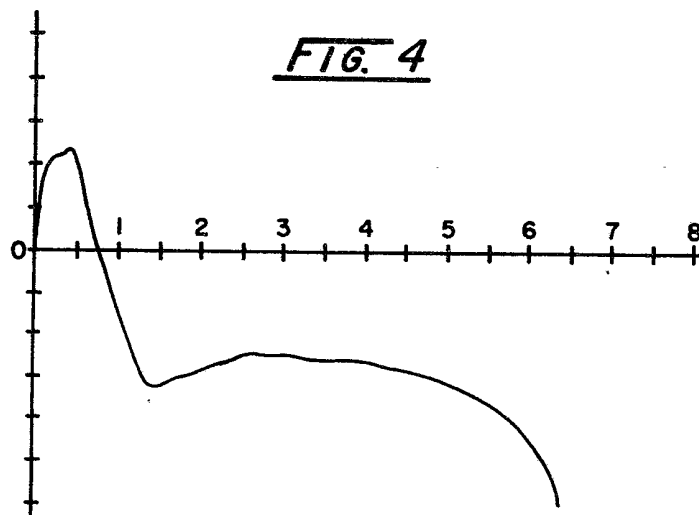
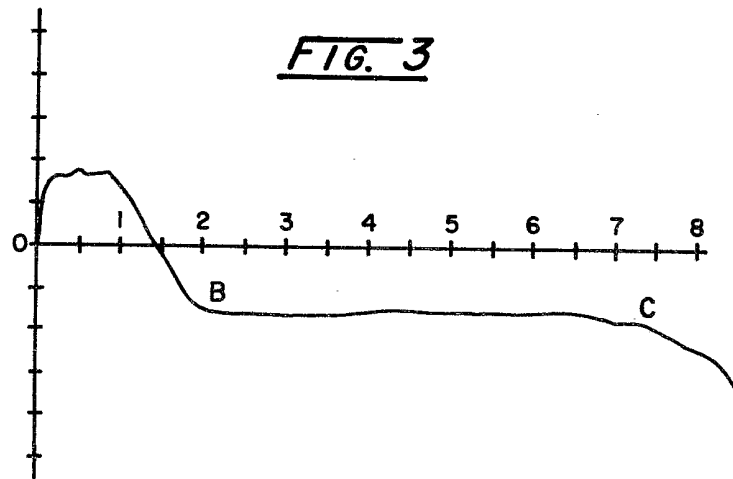


FIG. 5

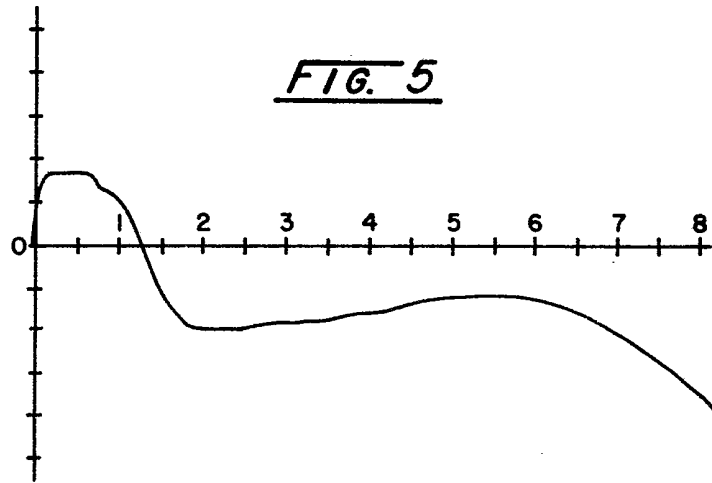


FIG. 6

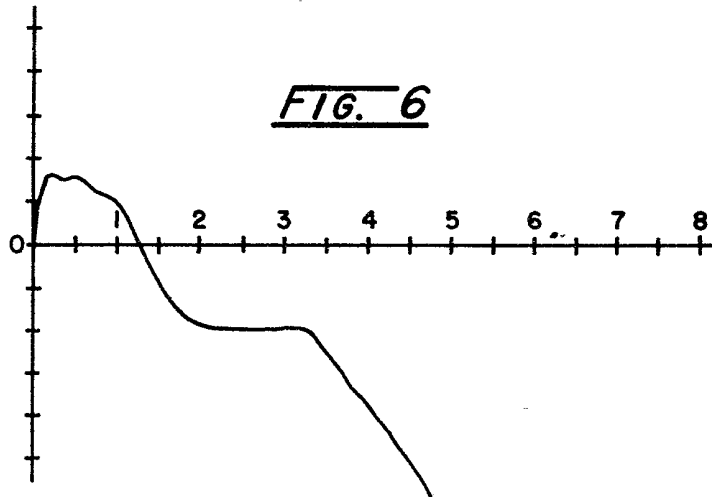


FIG. 7

