

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

113 123

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.12.77 (P. 203043)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.10.78

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1981

Int. Cl.².

B22C 1/22
C08G 18/20

CZYTELNIK

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Andrzej Błędzki, Wojciech Gutowski, Ryszard Chudzikiewicz,
Wacław Królikowski, Periklis Christodulu

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 polizocyjanianami 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 (opisy patentowe: polski nr 65 687, Republiki Federalnej Niemiec nr 1 804 138).

Znane jest także przedmuchiwanie masy amoniakiem i pochodnymi, jak metyloaminą, dwumetyloaminą, trójmetyloaminą, etyloaminą, dwuetyloaminą, trójetyletoaminą (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 (opisy patentowe Republiki Federalnej Niemiec nr 1 608 338), oraz z powietrzem (Republiki Federalnej Niemiec nr 2 039 330). Stosuje się przedmuchiwanie masy parą wodną, dodawanie wody lub przedmuchiwanie azeotropem trójetyletoaminą-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 z uszczelnieniem oprzyrządowania oraz 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, polski nr 79 815, Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej nr 3 429 848) dwulaurynian dwubutylocyny (opisy patentowe Republiki Federalnej Niemiec nr 2 114 515, 2 011 365, Wielkiej Brytanii nr 1 312 567, Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej nr 3 429 848) oraz organiczne i nieorganiczne nadtlutki (opisy patentowe Republiki Federalnej Niemiec nr 1 608 337, 1 907 590, 1 299 373, opis patentowy polski nr 81 466 oraz 79 815).

Wymienione związki chemiczne, a także alkilimidazole (polskie zgłoszenie patentowe nr P-184 756, opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej nr 3 152 094, Wielkiej Brytanii nr 997 395 oraz Holandii

nr 6 513 395) 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 własności. 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% („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. Molckhoff – „Giesserei”, nr 18/1973). Woda reagując z grupami izocyjanianowymi zmniejsza czynną ilość izocyjanianu. Powstający podczas tej reakcji dwutlenek węgla usadawia 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 grupy izocyjanianowych i hydroksylowych wskutek zakwaszenia środowiska (H.L. Heiss, F.P. Combs, P.G. Gemeinhardt, J.H. Sauders, E.E. Hardg – Industrial and Engineering Chemistry, 51/1959, Olczyk – „Poliuretany”, Wydawnictwa 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 prowadzono dla układu napełnionego zawierającego piasku kwarcowego – 98%, 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 I przebieg procesu sieciowania masy bez dodatku przyspieszacza.

Przedstawione powyżej badania wykazały, że zastosowanie w masie formierskiej związanej 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 związku z powyższym przeprowadzono obszernie badania mające na celu opracowanie masy ze spoiwem poliestrowym utwardzanym izocyjanianem, pozbawionej opisanych niedogodności.

Nieoczekiwane efekty w postaci bardzo korzystnego wpływu na przebieg procesu sieciowania dało zastosowanie nowego przyspieszacza.

Istota masy formierskiej i rdzeniowej według wynalazku polega na zastosowaniu do niej przyspieszacza w postaci 1-etanolo-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 dobra żywotność masy oraz duża szybkość wiązania, zwłaszcza w początkowym okresie. Przedmiot wynalazku przedstawiono na poniższym przykładzie wykonania.

Tablica I

Wpływ różnych przyspieszaczy na szybkość wiązania masy

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

Masa formierska według wynalazku ma skład:

- 1) piasek kwarcowy – 100 części wagowych
- 2) żywica poliestrowa/liczba hydroksylowa LOH = 210 mg KOH/g, lepkość w 25°C = $1000 \cdot 10^{-3}$ Pa·S – 0,8 części wagowych
- 3) obrobiona termicznie i chemicznie surówka podestylacyjna z fosgenowania toluilenodwuamin (zawartość grup NCO = 31,2%, lepkość w 25°C = $600 \cdot 10^{-3}$ Pa·S – 0,8 części wagowych
- 4) przyspieszacz

Własności wytrzymałościowe masy według wynalazku w porównaniu z masą bez żadnego katalizatora oraz z masą zawierającą jeden ze znanych przyspieszaczy przedstawia tablica II.

Tablica II

Wytrzymałość na ściskanie masy formierskiej

Wytrzymałość na ściskanie $0,980665 \cdot 10^2$ kPa	Bez przyspieszacza	0,1 części wagowych 3% roztworu naftenianu kobaltu	0,13 części wagowych 1-etanolo-2-metyloimidazolu
R_c^{1h}	0,1–0,4	0,7–0,9	1,2–1,6
R_c^{2h}	0,4–0,7	2,5–3,2	3,2–4,2
R_c^{5h}	1,5–2,4	7–8	7,6–8,8
R_c^{24h}	12–19	25–40	30–42

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 1-etanolo-2-metyloimidazol w ilości od 0,02 do 5,0 części wagowych spoiwa, korzystnie zaś od 0,6 do 0,8 części wagowych spoiwa.