



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195868
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
B 22 C 1/22

(22) Přihlášeno 21 04 76
(21) (PV 2599-76)

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 06 82

(75)
Autor vynálezu

ČIERNIK JÁN ing. CSc., BRNO, KUBÁNEK VLADIMÍR ing. CSc.,
KRALUPY nad Vltavou, KRÁLÍČEK JAROSLAV ing. CSc.
a KONDELÍKOVÁ JAROSLAVA ing. CSc., PRAHA

(54) Kapalně modifikované fenolické pryskyřice pro slévárenství

1

Vynález se týká kapalných modifikovaných fenolformaldehydových pryskyřic pro slévárenství.

V poslední době se začalo ve slévárenství používat kapalných novolaků, například pro obalování pískových zrn za horka, za tepla, nebo některými dalšími způsoby. Nevýhody používání práškových směsí jsou prášení, riziko exploze, různá hustota materiálů, nestejněměrné vlastnosti a pevnost, velké množství pryskyřice v mezivrstvě mezi formou a modelem, tvořící povrchovou vrstvu pryskyřice a nerovnoměrný rozptýl práškových látek v těle formy, způsobující bubliny. Pevnost obalené slévárenské směsi s 3 % tekuté pryskyřice se rovná pevnosti slévárenské směsi s 6 % práškové pryskyřice.

Výhodou kapalných novolaků je vyšší pevnost obalených slévárenských směsí. Další výhodou kapalných novolaků je snadná jejich manipulace.

Tekuté pryskyřice k tomuto účelu jsou charakterizovány jako fenolformaldehydové pryskyřice nízké molekulární hmotnosti, které se dosahuje opatrným vedením kondenzační reakce při nízkých teplotách do 60 °C, jako je popsáno v britském patentu č. 753 162.

Tento způsob výroby je časově velmi ná-

2

ročný a cyklus výroby trvá přes 5 hodin, což značně snižuje kapacity výrobních zařízení.

Kapalně pryskyřice se také získávají rozpouštěním novolaků v organických rozpouštědlech jako je furfurylalkohol, butoxyetanol a krezol nebo v roztocích silných alkálií, viz NSR spis DOS č. 2 349 598. Kapalně pryskyřice vyrobené těmito způsoby mají nepříznivý vliv na pracovní podmínky ve slévárenských provozech.

Podstatně efektivnější způsob přípravy kapalných novolaků popisuje čs. autorské osvědčení č. 182 631. Spočívá v reakci fenolu s formaldehydem za přítomnosti kyseliny chlorovodíkové, štavelové aj., kdy v tzv. bodě zákalu reakční směs se tato stabilizuje ekvimolárním množstvím sekundárního aminu nebo terciárního aminu nebo jejich směsí na použitou kyselinu jako katalyzátor a reakční směs se odvodní za vakua nebo bez vakua. Viskozita odvodněné reakční směsi se potom upravuje pro jednotlivé aplikace a potřeby praxe vodou nebo směsí vody s etanolem, obsahující až 96 hmotnostních % etanolu.

Nyní bylo zjištěno, že kapalně novolaky zlepšující fyzikálně mechanické vlastnosti obalených směsí zvláště pevnost, opadávání a rozpadavost forem lze připravit modifika-

cí kapalných novolaků podle čs. autorského osvědčení č. 182 631 6-kaprolaktamem nebo směsí 6-kaprolaktamu s jeho cyklickými a lineárními oligomery.

Kapalné modifikované fenolické pryskyřice pro slévárenství, připravené ze směsí fenolu s formaldehydem v molárním poměru 1:0,5 až 1:2 za katalýzy kyselinami jako jsou kyselina chlorovodíková nebo kyselina šťavelová a stabilizované ekvimolárním množstvím sekundárního nebo terciárního aminu nebo jejich směsí na obsah kyseliny ve směsi a odvodněné dekantací nebo zahříváním případně za vakua, jsou podle vynálezu modifikovány 0,1 až 15 hmotnostními % 6-kaprolaktamu, s výhodou ve směsi s jeho cyklickými a lineárními oligomery, vztaženo na hmotnost fenolu, přidávanými k reakční směsi před začátkem odvodňování nebo v jeho průběhu a viskozitou 1 až 50 MPa . s při 293 K, upravenou směsí vody s alkoholem, obsahující 4 až 70 hmotnostních % vody.

Jako alkoholy pro přípravu kapalných modifikovaných fenolických pryskyřic podle vynálezu jsou použitelné všechny alkoholy tvořící s vodou roztoky v žádaném poměru. Prakticky přicházejí v úvahu nejnižší alkoholy, metanol, etanol, propanoly a butanoly nebo jejich směsí, z nichž je však nejvhodnější etanol pro snadnou dostupnost, mísitelnost s vodou a relativně nízkou toxicitu.

Způsob přípravy kapalných modifikovaných novolaků spočívá v tom, že reakční směs fenolu s formaldehydem za katalytického účinku kyselého katalyzátoru se nechá zreagovat na požadovaný stupeň. Reakční směs se před odvodněním nebo v jeho průběhu stabilizuje ekvimolárním množstvím sekundárního aminu nebo terciárního aminu nebo jejich směsí. To umožňuje provádět odvodňování reakční směsi i bez vakua až do neobvykle vysokých konečných teplot. Modifikace se podle vynálezu provádí přidáním 6-kaprolaktamu samotnému nebo jeho směsí s jeho cyklickými a lineárními oligomery, vznikajícími jako odpad při jeho čištění, k reakční směsi před její stabilizací, v průběhu stabilizace nebo po stabilizaci v průběhu odvodňování. Viskozita odvodněné reakční směsi modifikovaného kapalného novolaku se upravuje pro jednotlivé aplikace a způsoby obalování pískových zrn směsí voda — alkohol.

Lze postupovat i tím způsobem, že po stabilizaci reakční směsi pryskyřičná reakční směs se oddělí dekantací, přidají se k ní modifikační činidla podle vynálezu a směs se odvodní. Po odvodnění se potom viskozita opět upraví na hodnotu požadovanou praktickou aplikací směsí alkohol—voda.

Další výhodou kapalných pryskyřic podle vynálezu je, že mohou být připraveny reakční směsí, získané i při molárním přebytku formaldehydu, až 1:2. Tekutá modifikovaná novolaková pryskyřice obsahuje v těchto

případech méně volného fenolu a její tekutost se dá snadno upravovat až do obsahu 15 % modifikačních činidel (na fenol).

Tímto způsobem lze připravit kapalné modifikované fenolformaldehydové pryskyřice o viskozitě 1 až 50 MPa . s/20 °C. Při použití těchto kapalných modifikovaných fenolformaldehydových pryskyřic v množství 3 až 6 proc. na použitý písek a přídavkem 13 % hexametyléntetraminu na sušinu pryskyřice a s přídavkem 0,15 % stearátu vápenatého na použitý písek se standardním postupem přípravy obalené slévárenské směsi metodou za horka v mísiči, získají slévárenské obalené směsi, vykazující vynikající pevnosti v ohybu za studena až 14 MPa, až o 100 % zvýšení pevnosti ve srovnání s pevnostmi stejné kapalné fenolformaldehydové pryskyřice, ale bez modifikační přísady 6-kaprolaktamu ve směsi s cyklickými a lineárními oligomery.

Obalené slévárenské směsi s modifikovanou fenolickou pryskyřicí podle vynálezu se v závislosti na obsahu modifikační přísady vyznačují vyrovnanějšími pevnostmi a rovněž snižujícím se bodem váznutí.

Další výhodou těchto modifikovaných kapalných fenolformaldehydových pryskyřic je to, že jejich vhodnou modifikační látku představuje i odpad směsi 6-kaprolaktamu s jeho cyklickými a lineárními oligomery, který vzniká při čištění monomerního 6-kaprolaktamu.

Následují příklady konkrétního provedení podle vynálezu.

Příklad 1

Směs 720 g fenolu a 545 g formaldehydu (36,9%) se za míchání v baňce opatřené zpětným chladičem vyhřeje až k varu, a potom přidává 3,6 g 4 N-HCl. Po zakalení reakční směsi vyloučeným polykondenzátem se ještě udržuje 10 minut při varu pod zpětným chladičem, potom se přidá 15 ml 1 N alkoholického roztoku trietanolaminu, 15 g 6-kaprolaktamu a reakční směs se za vakua odvodňuje až do konečné teploty reakční směsi 140 °C. Po zrušení vakua se viskozita modifikovaného novolaku upraví přidáním směsi 95 g etanolu a 65 g vody. Získá se 940 g kapalného modifikovaného novolaku o viskozitě 14 000 mPa . s/20 °C.

Příklad 2

Postupuje se podle příkladu 1, jen místo 15 g 6-kaprolaktamu se použije 29 g jeho směsi s cyklickými a lineárními oligomery (40 % oligomerů ve směsi) a místo trietanolaminu se použije 15 ml 1 N alkoholického roztoku dietanolaminu. Získá se 954 g kapalného modifikovaného novolaku.

Příklad 3

Postupuje se podle příkladu 1, jen místo

15 g 6-kaprolaktamu se použije 58 g jeho a místo trietanolaminu se použije směs 10 ml 1 N alkoholického roztoku dietanolaminu. Získá se 983 g kapalného modifikovaného novolaku.

Příklad 4

Postupuje se podle příkladu 1, jen místo 15 g 6-kaprolaktamu se použije 116 g jeho směsi s cyklickými a lineárními oligomery. Získá se 1046 g kapalného modifikovaného novolaku o viskozitě 11 200 mPa.s/20 °C.

Příklad 5

Postupuje se podle příkladu 1, jen formaldehyd o stejné koncentraci se použije 950 gramů a trietanolamin s 6-kaprolaktamem se přidají k reakční směsi při jejím zakalení. Získá se 957 g kapalného modifikovaného novolaku.

Příklad 6

Postupuje se podle příkladu 1, jen odvodňování se provádí bez vakua, pouhým oddestilováním těkavých podílů až do konečné teploty reakční směsi 165 °C a k úpravě viskozity se použije 160 g 96% etanolu. Získá se 938 g kapalného modifikovaného novolaku.

Příklad 7

Postupuje se podle příkladu 6, jen 6-kaprolaktam se přidává po přidání trietanolaminu v průběhu bezvakuového oddestilování těkavých podílů reakční směsi. Získá se stejné množství stejného produktu.

Příklad 8

Postupuje se podle příkladu 1, jen místo kyseliny chlorovodíkové se použije 2,9 g kyseliny šťavelové, která se přidá ke směsi fenolu s formaldehydem od začátku reakce a po zakalení reakční směsi se začne bez přidání trietanolaminu s vakuovým odvodňováním. Získá se 945 g kapalného modifikovaného novolaku.

Příklad 9

Postupuje se podle příkladu 1, jen po přidání trietanolaminu se pryskyřičná vrstva reakční směsi oddělí, přidá se k ní 6-kaprolaktam a zpracuje se popsaným způsobem. Získá se 935 g kapalného modifikovaného novolaku.

Příklad 10

Do laboratorního mísiče předem vyhřátého na 90 °C se vnese 5 kg slévárenského písku teplého 180 °C a za míchání 32 až 64 otáček/min se přidá 200 g kapalné modifikované fenolické pryskyřice (75 % sušina, 35 % směsi 6-kaprolaktamu s cyklickými a lineárními oligomery, viskozita 7,2 MPa.s při 293 K) a 7,5 g stearátu vápenatého s 19,5 g hexametyléntetraminu ve formě vodného roztoku. Po homogenním rozmíchání byla hotová obalená slévárenská směs vypuštěna z mísiče přes vibrační síto do fluidní nádoby, kde byla po dobu 10 min dosušována a ochlazována.

Obalená slévárenská směs vykazovala pevnost v ohybu za studena 14 MPa ve srovnání se 7,5 MPa při použití stejné kapalné fenolické pryskyřice, ale neobsahující modifikační přísadu podle vynálezu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Kapalné modifikované fenolické pryskyřice pro slévárství, připravené ze směsi fenolu s formaldehydem v molárním poměru 1:0,5 až 1:2 za katalýzy kyselinami, jako jsou kyselina chlorovodíková nebo kyselina šťavelová a stabilizovaná ekvimolárním množstvím sekundárního nebo terciárního aminu nebo jejich směsí na obsah kyseliny ve směsi a odvodněné dekantací nebo zahříváním, případně za vakua, vyznačené

tím, že jsou modifikovány 0,1 až 15 hmotnostními % 6-kaprolaktamu nebo ve směsi s jeho cyklickými a lineárními oligomery, vztaženo na hmotnost fenolu, přidáními k reakční směsi před začátkem odvodnění nebo v jeho průběhu a mají viskozitu 1 až 50 MPa.s při 293 K, upravenou směsí vody s alkoholem, obsahující 4 až 70 hmotnostních proc. vody.