

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 475 548 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
12.03.1997 Patentblatt 1997/11

(51) Int. Cl.⁶: **B22C 1/22**

(21) Anmeldenummer: **91250241.6**

(22) Anmeldetag: **31.08.1991**

(54) Verfahren zum Umhüllen von körnigen, mineralischen Materialien mit Kunstharz

Process for precoating granular mineral materials with synthetic resin

Procédé pour enrobage de matériaux minéraux granulaires avec une résine synthétique

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(30) Priorität: **04.09.1990 DE 4028031**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.03.1992 Patentblatt 1992/12

(73) Patentinhaber: **Hüttenes-Albertus
Chemische-Werke GmbH
D-40549 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Baumgartner, Franz, Dipl.-Chem.
W-4044 Kaarst 1 (DE)**
• **Grothe, Franz
W-4005 Meerbusch (DE)**

• **Schubert, Hans-Ulrich
W-4130 Moers (DE)**
• **Theilen, Hermann
W-4041 Holzbüttgen (DE)**

(74) Vertreter: **Eikenberg, Kurt-Rudolf, Dr. Dipl.-
Chem.
Patentanwälte
Eikenberg & Brümmerstedt
Schackstrasse 1
30175 Hannover (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 056 112 EP-A- 0 328 452
GB-A- 1 563 686 US-A- 4 126 398
US-A- 4 478 269

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 475 548 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Ummanteln von körnigen, mineralischen Materialien, wie zum Beispiel Quarzsand, Zirkonsand, Chromerzsand, Schamotte oder auch Korund mit einer härtbaren Kunstharzhülle. Derartig umhüllte, körnige Mineralien kommen in Gießereien als Formstoff zur Herstellung von Maskenformen nach dem Cron-

ing-Verfahren zur Anwendung.
Bisher sind im wesentlichen zwei Umhüllungs-Verfahren praktiziert worden, nämlich das Warm- und das Heißum-

hüllungsverfahren.
Bei der sogenannten Warmumhüllung wird das in einem Lösungsmittel gelöste Kunstharz zusammen mit einem entsprechenden Heißhärter einem Mischer zugeführt, in dem sich das zu umhüllende körnige Mineral befindet. Während des Mischvorganges wird Warmluft in den Mischer eingeblasen, um das Lösungsmittel aus der Harzlösung auszutreiben. Nach einer zähflüssigen, teigigen Zwischenphase bilden sich Schollen, welche sich während der Fortführung des Mischvorganges langsam auflösen und zu umhüllten Körnern vereinzeln.

Mit diesem Verfahren ist eine sehr gleichmäßige Ummantelung des körnigen Minerals erreichbar. Wegen seiner Nachteile, zu denen neben der langen Mischzeit vor allem das in großer Luftverdünnung anfallende Lösungsmittel und die damit erforderlich werdende, kostenaufwendige Abluftreinigung (Kühlfallen, Biowäscher, Nachverbrennung etc.) zählen, wurde es weitestgehend vom Heißumhüllungsverfahren abgelöst.

Bei diesem Verfahren wird das zu umhüllende Mineral in einem Erhitzer deutlich über den Schmelzpunkt der Kunstharze erwärmt und dann einem Mischer zugeführt. Gleichzeitig bzw. mit kurzer Verzögerung führt man das Kunstharz zu. Die im Mineral befindliche Wärmemenge bewirkt ein langsames Aufschmelzen des Kunstharzes bei gleichzeitigem Vermischen. Eine Umhüllung des Minerals erfolgt erst, wenn das Kunstharz ausreichend niedrigviskos aufgeschmolzen ist. Bevor nun ein Heißhärter zugeführt werden kann, wird die Temperatur des Gemenges abgesenkt, um eine Vorhärtung zu vermeiden. Allerdings ist danach die Verteilung des Heißhärters innerhalb des Kunstharzfilmes nicht mehr optimal. Nach Zugabe des Heißhärters wird durch weiteres Absenken der Temperatur bei gleichzeitigem Mischen eine Vereinzelung des umhüllten Minerals erreicht.

Im Vergleich zur Warmumhüllung kommt die Heißumhüllung mit kürzeren Misch- bzw. Umhüllungszeiten aus und die Aufwendungen für die Abluftreinigung können entfallen.

Neben diesen Vorteilen sind aber auch Nachteile zu verzeichnen. So muß das zu umhüllende mineralische Material relativ hoch aufgeheizt werden, d.h. auf Temperaturen zwischen 130 und 170°C, damit die zum Aufschmelzen des untergemischten festen Kunstharzes erforderliche Wärmemenge im Mineral gespeichert und durch Wärmeübertragung zur Verfügung steht. Ein weiterer Nachteil sind die aus der hohen Mischtemperatur resultierenden langen Kühlzeiten.

Die vorgenannten Nachteile des Heißumhüllungsverfahrens können mit dem in der GB-PS 1 563 686 offenbarten Verfahren vermieden werden. Dazu wird vorgeschlagen, das durch Umsetzung von Phenol und Formaldehyd unter Wärmezuführung erzeugte heißflüssige Harz nach Abdestillieren des Wassers und des überschüssigen Phenols direkt weiterzuverwenden, d.h. das Harz wird nicht, wie sonst üblich, durch Abkühlung in einen festen Zustand überführt, sondern aus seiner Herstellung heraus heißflüssig dem oben beschriebenen Heißumhüllungsprozeß zugeführt.

Offensichtliche Vorteile dieses Verfahrens sind die völlige Einsparung der sonst bei der Produktion des Kunstharzes erforderlichen Aufwendungen zu seiner Überführung in einen festen Zustand, sowie die Energieeinsparung für das erforderliche Wiederaufschmelzen des Kunstharzes im Umhüllungsprozeß. Des weiteren reicht es nach diesem Verfahren aus, das zu umhüllende Material nur geringfügig über den Schmelzpunkt des Kunstharzes zu erwärmen, da eine Zufuhr von Schmelzenergie aus dem Material heraus nicht erforderlich ist. Aus der geringeren Mischtemperatur resultieren in vorteilhafter Weise kürzere Kühlzeiten für das umhüllte Mineral.

Die genannten Vorteile werden dadurch relativiert, daß das Verfahren nur dann praktikabel ist, wenn Herstellungs- und Verbrauchsort des Kunstharzes gleich sind. Im Regelfall wird diese Bedingung nicht erfüllt sein. Dies bedeutet, daß das aus seiner Produktion heraus heißflüssig vorliegende Kunstharz über mehr oder weniger große Entfernungen zur Umhüllungsanlage transportiert werden muß. Dazu sind spezielle, isolierte Transportbehälter erforderlich, denn das Kunstharz darf sich ja nur gering abkühlen, zumindest nicht unter seinen Schmelzpunkt, will man, wie beabsichtigt, eine höhere Aufheizung des Minerals für den Umhüllungsprozeß vermeiden.

Kann das angelieferte Kunstharz nicht sofort verbraucht werden, beispielsweise aufgrund eines Schadens in der Umhüllungsanlage, muß dem in den Transport- bzw. Lagerbehältern gelagerten Kunstharz Wärmeenergie zugeführt werden, um seine Temperatur nicht absinken zu lassen.

In modernen Umhüllungsanlagen wird die Produktion aufgrund der differierenden Anforderungen der Gießereien an das umhüllte Mineral hinsichtlich der verarbeiteten Kunstharzqualitäten und der Rezepturen mehrmals am Tage umgestellt. So ist es keine Seltenheit, daß monatlich bis zu 200 Rezepturen gefahren werden, um die jeweils von den Gießereien bestellten Produkte liefern zu können. Wollte man diesen praktischen Anforderungen mit dem Verfahren gemäß GB-PS 1 563 686 nachkommen, wäre es erforderlich, der Umhüllungsanlage eine Vielzahl von wärmeisolierenden Lagerbehältern zuzuordnen, in denen jeweils eine bestimmte Kunstharzqualität gelagert wird. Diese Behälter müßten zudem beheizt werden, um das Kunstharz auf Temperatur zu halten.

Ein weiterer Nachteil ist darin zu sehen, daß das Kunstharz über erhebliche Zeiträume auf relativ hohen Temperaturen gehalten wird. Damit ist die Verwendung von eigenreaktiven Kunstharzen, wie o-o'-Novolaken und Resolen, bei diesem Verfahren nicht möglich. Für die Gießereien ist aber gerade die Verwendung von mit derartigen Kunstharzen umhüllten Mineralien von Vorteil, weil dadurch kurze Reaktions- und Taktzeiten bei der Herstellung von Maskenformen erreicht werden können.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Heißumhüllungsverfahren zur Verfügung zu stellen, welches ebenfalls mit Zugabe von heißflüssigem Kunstharz zu dem zu umhüllenden mineralischen Material arbeitet, die Nachteile des Standes der Technik aber dahingehend beseitigt, daß es einen schnellen Wechsel der zu verarbeitenden Kunstharztypen gestattet, daß eigenreaktive Kunstharze eingesetzt werden können, und daß es im Regelfall praktikabler und weniger aufwendig ist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch Anspruch 1 gelöst, wobei das heißflüssige Kunstharz erst kurz vor seiner Zugabe zum mineralischen Material durch Aufschmelzen von festem Kunstharz erzeugt wird.

Der relative Zeitbegriff "kurz" ist im Sinne der Erfindung so zu verstehen, daß das Kunstharz nach dem Aufschmelzen nicht zu Lagerhaltungszwecken über eine bestimmte Zeit bevorratet, sondern direkt, ggfs. unter Zwischenschaltung einer Konditionierungsstufe, dem Umhüllungsprozeß zugeführt wird, d.h. es wird nur in einer relativ geringen, zur kontinuierlichen Fortführung der Produktion erforderlichen Menge aufgeschmolzen.

Aufgrund dieser Verfahrensweise kann kurzfristig auf die differierenden Anforderungen der Gießereien hinsichtlich der Eigenschaften des umhüllten Minerals reagiert werden, da nach Zuführung der erzeugten Kunstharzschmelze zum Umhüllungsprozeß sofort ein anderer Kunstharztyp aufgeschmolzen werden kann.

Hinsichtlich der Eigenschaften des erzeugten Produktes ist es auch vorteilhaft, daß durch entsprechende Temperaturführung die Kunstharzschmelze je nach Bedarf niedrig-, mittel-, oder hochviskos eingestellt werden kann.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß eigenreaktive Kunstharzsysteme zum Einsatz kommen können, da die im Umhüllungsprozeß unerwünschte duroplastische Vernetzung aufgrund der relativ geringen Zeitspanne, in der die Harztemperaturen in dem dafür kritischen Bereich liegen, nur in einer unerheblichen Größenordnung stattfinden kann.

Nicht zuletzt können durch die Erfindung die gesamten Aufwendungen des Verfahrens nach GB-PS 1 563 686 hinsichtlich des Transportes und der Lagerhaltung des heißflüssigen Kunstharzes eingespart werden.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung erfolgt das Aufschmelzen des festen Kunstharzes innerhalb der Zeit eines Mischtaktes und in einer für die jeweils nächste Mischercharge benötigten Menge. Dadurch kann die Produktion praktisch von einer Charge zur anderen umgestellt und die bei Verarbeitung eigenreaktiver Kunstharze durch Einsetzen der duroplastischen Vernetzung kritische Zeitspanne minimiert werden.

Das Harz wird in Form von Pastillen, Flakes, Bruchharz, Staub oder stückigem Mischharz verarbeitet. Es handelt sich dabei um Schüttgut mit geringer Dichte und schlechter Wärmeleitfähigkeit. Diese Eigenschaften des Schmelzgutes stehen einem für die Realisierung der Erfindung erforderlichen schnellen Schmelzvorgang hindernd entgegen. Zur Lösung dieses Problems werden in weiterer Ausgestaltung der Erfindung die aus den Unteransprüchen 3 bis 7 ersichtlichen Möglichkeiten für ein schnelles Aufschmelzen der erforderlichen Harzmenge vorgeschlagen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. In den dazugehörigen Zeichnungen zeigt

Fig. 1 ein Verfahrensfleißbild mit einer beheizten Doppelschnecke als Schmelzaggregat,

Fig. 2 ein Verfahrensfleißbild mit einer beheizten Walze als Schmelzaggregat,

Fig. 3 ein Verfahrensfleißbild mit einem Mikrowellen-Schmelzofen und

Fig. 4 ein Verfahrensfleißbild mit einem Autoklaven als Schmelzaggregat.

In dem Ausführungsbeispiel nach Fig. 1 wird das Harz, beispielsweise in Flakesform, einer Dosierschnecke 1 aufgegeben, die es in eine zwischen 120 und 150°C beheizte Doppelschnecke 2 fördert. Dort findet durch Zwangsverdichtung und Zwangstransport eine intensive Wärmeübertragung auf das Schmelzgut statt. Die Verflüssigung des Harzes wird dabei durch den erzeugten Druck unterstützt.

Aus der Doppelschnecke 2 gelangt das nun heißflüssige Harz in einen nachgeschalteten Zwischenbehälter 3. Dieser Zwischenbehälter 3 ist so ausgelegt, daß er etwa die vier- bis fünffache Menge des für eine Mischercharge benötigten Harzes aufnehmen kann. Er dient dazu, die schwankenden Schmelzleistungen der Doppelschnecke 2 auszugleichen. Sinnvollerweise kann er zusätzlich zur Nachmodifizierung der Harzschmelze genutzt werden, indem entsprechende Zusätze 6, z.B. Heißhärter, zugeführt werden. Zwecks gleichmäßiger Verteilung der Zusätze 6 in der Schmelze ist der Zwischenbehälter 3 mit einem Rührwerk 7 ausgerüstet.

Eine Kolbenpumpe 8 fördert die Schmelze aus dem Zwischenbehälter 3 in einen Dosierzylinder 4, der die für eine Mischercharge benötigte Menge an Harzschmelze in den Mischer 5 dosiert. In diesem befindet sich bereits zu umhüll-

lender Quarzsand, der in einem nicht dargestellten Sanderhitzer auf eine Temperatur zwischen 70 und 120°C aufgeheizt und kurz zuvor dem Mischer 5 zugeführt wurde. Nach einer Mischzeit von ca. 2 bis 3 Minuten wird die Charge aus dem Mischer 5 ausgetragen und der weiteren, allgemein üblichen Bearbeitung zugeführt.

Es ist selbstverständlich, daß alle Aggregate der Anlage, bis auf den Mischer 5, sowie die Verbindungsleitungen 9, wie symbolisch dargestellt, beheizt sind, um ein Abkühlen der erzeugten Schmelze zu verhindern.

Das nächste Ausführungsbeispiel ist in Fig. 2 gezeigt. Der Schmelzvorgang wird hier auf einer beheizten Walze 10 vorgenommen. Ihr Einsatz beschränkt sich auf kleinere Umhüllungsanlagen, da die Schmelzleistung relativ gering ist. Die großen Oberflächen bewirken eine oxidative Beeinflussung der Schmelze und gegebenenfalls auch Verkrückung. Die selbstreinigenden Eigenschaften sind im Vergleich zur im vorhergehenden Ausführungsbeispiel verwendeten Doppelschnecke 2 sehr gering. Die Folgeaggregate entsprechen dem Verfahren des Fließbildes nach Fig. 1.

Im Unterschied zu den beiden vorhergehenden Ausführungsbeispielen wird bei dem Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 3 die für eine Mischercharge benötigte Harzmenge auf einer Waage 12 abgewogen und einem Mikrowellen-Schmelzofen 11 zugeführt, d.h. es wird nur die Harzmenge aufgeschmolzen, die für den nächsten Umhüllungsprozeß erforderlich ist. Das Aufschmelzen des Harzes erfolgt dabei in Anwesenheit einer ausreichend bemessenen Wassermenge, welches als "Energieübertragungsmedium" fungiert. Die dem Mikrowellen-Schmelzofen 11 nachgeschalteten Aggregate entsprechen denen der vorhergehenden Beispiele, so daß sie hier nicht nochmals erläutert werden.

Alternativ zur Mikrowellen-Schmelze ist auch eine Erwärmung in einem Induktionsofen möglich. Dazu wird ein Gemisch aus Metallkugeln und Harz durch einen Induktionsreaktor geführt. Nach Passieren des Reaktors wird die erzeugte Schmelze von den Metallkugeln separiert und der Umhüllung zugeführt. Die Metallkugeln laufen in den Schmelzprozeß zurück.

Das Verfahrensfließbild nach Fig. 4 zeigt den Einsatz eines beheizten Autoklaven 13 als Schmelzaggregat. Auch hier wird das für eine Mischercharge benötigte Harz über eine Waage 12 zugeführt. Durch Einleiten von Satttdampf 14 mit ca. 12 bar wird die Wärmeenergie gleichmäßig in das Schmelzgut eingetragen und bewirkt ein fast momentanes "Flüssigwerden" des Harzes. Ein im Autoklaven 13 angeordnetes Rührwerk 7 sorgt für eine Homogenisierung der Schmelze. Die erzeugte Schmelze kann direkt oder über einen nachgeschalteten Dosierzylinder 4 dem Mischer 5 zugeführt werden.

Nachfolgend werden einige Beispiele aufgeführt, die die besondere Eignung des erfindungsgemäßen Verfahrens für spezielle Harze und damit erzielbare Sandeigenschaften im Vergleich mit den bisher bekannten Umhüllungsverfahren belegen sollen.

1. Novolake mit hohem Schmelzpunkt

Die Herstellung des Phenolharzes vom Typ Novolak erfolgt in einer für die Herstellung solcher Harze geeigneten Anlage. Das Verhältnis von Phenol zu Formaldehyd wird dabei mit 1:0,83 eingestellt, und als Katalysator kommt eine wässrige HCl-Lösung zum Einsatz. Nach Beendigung der Kondensation und der Dehydratisierung wird die Harzschmelze zur Konfektionierung/Schuppierung über eine Kühlwalze geführt.

Kenndaten des Novolakharzes:

Schmelzbereich	95-107°C
Fließstrecke	18mm
Schmelzviskosität	75 Pa.s/150°C
freie Phenole	1,2%

Dieser hochschmelzende Novolak ist besonders gut zur Herstellung von umhüllten Sanden für Aluminiumguß geeignet. Die Eigenschaften des Harzes stehen einer qualitativ hochwertigen Umhüllung nach den bisher bekannten Umhüllungsverfahren jedoch entgegen.

Zur Verdeutlichung der Unterschiede wurden diese Umhüllungsverfahren mit dem oben angegebenen Harz durchgeführt, und die Kennwerte des umhüllten Minerals im Vergleich zu dem erfindungsgemäßen Verfahren in beigefügter Tabelle 1 zusammengestellt.

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen, sind die Daten der Warmumhüllung (Spalte a) bezogen auf die Festigkeiten denen der Umhüllungsverfahren in den Spalten c und d gleichzusetzen. Der Restlösemittelgehalt in der Harzhülle bewirkt jedoch eine unerwünschte Beeinflussung des Schmelzpunktes nach unten, die auch durch höhere Umhül-

lungstemperaturen nicht in Einklang mit den Schmelzpunkten der anderen Umhüllungsverfahren gebracht werden kann. Der Restlösemittelgehalt in der Harzhülle bewirkt außerdem eine negative Beeinflussung des Abrollverhaltens.

Hinzu kommt die bereits erwähnte Belastung der Abluft durch Lösemittel, die eine kostenaufwendige Abluftreinigung erfordert.

Die Heißumhüllung (Spalte b) ist aufgrund des schlechten Aufschmelzverhaltens der eingesetzten Harztype und der damit notwendigen hohen Sandtemperatur völlig ungeeignet.

Das Verfahren gemäß GB-PS 1 563 686 (Spalte c/c') erscheint, betrachtet man nur Spalte c, dem erfindungsgemäßen Verfahren zunächst gleichwertig. Geht man aber, wie weiter oben schon ausgeführt, davon aus, daß das aus der Produktion heraus heißflüssig vorliegende Kunstharz unter realen praktischen Bedingungen über einen längeren Zeitraum auf etwa Schmelztemperatur gehalten werden muß, dann spiegelt Spalte c' die realistischen Verhältnisse wider. Ein Blick auf diese Spalte zeigt, daß die Festigkeitswerte bereits deutlich abfallen, wenn die Schmelze über einen Zeitraum von 24 Stunden auf 130°C gehalten wird. Die Harzschmelze zeigt nach dieser Zeitdauer aufgrund der Temperaturbelastung bereits Verfärbungen, die auf Verkräkung des Produktes hindeuten. Auch durch Schutzgas wie Stickstoff und durch eine schonende Beheizung mittels flüssiger Wärmeträger läßt sich diese Erscheinung nicht ganz abstellen. Eine Verwendung der Harzschmelze über einen längeren Zeitraum ist ohne Einbuße von Qualitätsmerkmalen des hergestellten umhüllten Sandes nicht möglich.

Geeignet für die Herstellung einer gleichmäßigen Sandqualität ist nur das erfindungsgemäße Verfahren (siehe Spalte d).

2. Reaktive Novolake

Zur Herstellung des Novolakes werden Phenol und Formaldehyd im Verhältnis 1:0,5 unter Verwendung von Zinkacetat zur Reaktion gebracht. Nach erfolgter Reaktion wird durch geeignete Prozesse der Überschuß an freien Phenolen soweit wie möglich reduziert und die Harzschmelze bis ca. 125°C unter vermindertem Druck entwässert, bevor die Schmelze wie bereits unter 1. beschrieben einer Kühlwalze zugeführt und ausgekühlt wird.

Das IR-Spektrum des Harzes zeigt, daß es sich um einen reinen o-o'-Novolak handelt. Wird ein solcher Novolak längere Zeit auf Schmelztemperatur gehalten, oder erfolgt eine Erwärmung des Harzes auf Temperaturen, die über die oben genannten 125°C hinausgehen, so verändert sich die Struktur des Harzes, und die erwünschten Eigenschaften gehen verloren.

Kenndaten des Harzes:

Schmelzbereich	82-91°C
Fließstrecke	45mm
Schmelzviskosität	8,3 Pa.s/125°C
freie Phenole	1,9%
IR-Spektrum	o-o'-Novolak

Dieser hochreaktive Novolak eignet sich zur Herstellung von umhüllten Sanden, die kurze Taktzeiten bei der Kernherstellung erfüllen sollen.

Gleichzeitig zeigte sich bei Versuchen eine Verbesserung der Zerfallseigenschaften, die speziell Vorteile bei der Entkernung dünnwandiger Gußstücke und bei Leichtmetall erbringen.

Die beigefügte Tabelle 2 zeigt die Einwirkung der einzelnen Umhüllungsverfahren auf die mechanischen Eigenschaften des mit diesem Harz umhüllten Sandes.

Auch hier zeigt die Warmumhüllung zufriedenstellende Festigkeitswerte, die aber auf Kosten der bekannten Nachteile erreicht werden. Das Abrollverhalten ist jedoch völlig unbefriedigend (Spalte a).

Beim Heißumhüllungsprozeß (Spalte b) wird die Harzstruktur durch Temperatureinwirkung so verändert, daß die gewünschten Eigenschaften nicht erreicht werden können.

Mit dem Verfahren gemäß GB-PS 1 563 686 werden wie schon bei dem vorhergehenden Beispiel zunächst gute Werte erzielt (Spalte c), jedoch ist schon nach kurzer Temperaturbeaufschlagung des Harzes ein Abbau der Festigkeiten sowie eine Verschlechterung des Abrollverhaltens zu beobachten, obwohl die Temperaturführung im Harzvorratsbehälter auf ein Minimum beschränkt wurde (Spalte c'). Die Festharzschmelze im Temperiergefäß zeigte nach 6

Stunden bei 120°C bereits einen Viskositätsanstieg auf 11,5 Pa.s bei 125°C.

Die Umhüllung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verläuft optimal. Eine Vorreaktion kann durch eine geeignete Temperaturführung und eine nur kurzzeitige Temperaturbeaufschlagung der Schmelze ausgeschlossen werden.

5 3. Novolake mit endständigen Methylolgruppen, Festresole und Benzyletherharze

Es handelt sich um Harze, die bei Temperaturbelastung wesentlich schneller als die unter Punkt 2 genannten Harze ihre Struktur verändern und damit auch die gewünschten Eigenschaften verlieren. Solche Harze zeichnen sich meist durch einen niedrigen Schmelzpunkt bzw. durch geringe Schmelzviskositäten aus.

10 Als Beispiel für ein Festresol sei das Harz Supraplast (Produktname für Harze der Firma SWC Neu-Ulm) genannt. Die Herstellung von Benzyletherharzen ist in den DE-PS 1 583 521 bzw. 1 720 204 beschrieben.

In der Umhüllungstechnik werden solche Harze als Zerfallsharze oder als sogenannte "N-free"- Systeme eingesetzt. Der Bedarf nach solchen Systemen ist vorhanden, die Bedeutung jedoch aufgrund der fehlenden geeigneten Umhüllungstechnik und damit mangelhafter qualitativer Eigenschaften der umhüllten Sande nicht sehr groß.

15 Die Umhüllung in alkoholischen Lösungen als Warmumhüllung ist möglich, aber aufgrund der bekannten Schmelzpunktreduzierung nicht optimal.

Die Heißumhüllung ist selbst bei schonender Temperaturführung kein geeignetes Umhüllungsverfahren für solche Harze, da die mechanischen Eigenschaften der umhüllten Sande zu stark gemindert werden.

20 Eine Vorratshaltung derartiger Harze als Schmelze gemäß GB-PS 1 563 686 verbietet sich aufgrund der Eigenreaktion von selbst.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt die Umhüllung der Mineralien nahezu problemlos. Durch angepaßte niedrige Temperaturführung von Harzschmelze und Mineral - auch unter 100°C - können optimale Ergebnisse erreicht werden.

25 4. Resol/Novolak Cokondensate

Zur Verbesserung thermischer, sowie mechanisch/physikalischer Eigenschaften der umhüllten Mineralien ist die gemeinsame Verwendung von Resolen und Novolaken bekannt. Auch mit diesen Systemen wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und die Zerfalleigenschaften sowie die Kalt- und Heißfestigkeiten können verbessert werden.

30 Der Einsatz von Resolen bei der Warmumhüllung von Mineralien ist problemlos möglich. Bei diesem Verfahren kommt es lediglich auf die exakte Voreinstellung der Resoleigenschaften an.

Bei der Heißumhüllung ist der Einsatz von Resolen möglich, wird aber durch die hohe Temperaturführung im Mischer - denn erst dort kann die Zugabe des Resols erfolgen - von großen Unsicherheitsfaktoren begleitet, die auszugleichen einen erheblichen Meß-, Regel- und Steuerungsaufwand der Anlage erfordert. Trotz solcher Maßnahmen sind 35 Qualitätsschwankungen am Fertigprodukt innerhalb einer laufenden Produktion feststellbar und nicht selten Ursache von Beanstandungen.

Bei der Umhüllung gemäß GB-PS 1 563 686 ist diese Form der Modifikation zwar nicht ausdrücklich erwähnt, aber im zuvor beschriebenen Sinne möglich. Eine Zugabe des Resols in die bevorratete Novolakschmelze ist jedoch nicht vorstellbar, da die Temperaturbelastung nach kurzer Zeit eine Härterreaktion auslöst, die das Produkt unbrauchbar 40 macht. Demzufolge ist der Einsatz von Resolen auf bestimmte Qualitäten begrenzt, oder aber die notwendigen Reaktionstemperaturen müssen durch Anhebung der Mineralientemperatur erreicht werden. Die damit verbundenen negativen Begleiterscheinungen hoher Umhüllungstemperaturen wurden bereits zuvor angedeutet.

Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ermöglicht die Zugabe von Resolen in den Umhüllungsmischer selbst, läßt es aber auch zu, eine gezielte Vermischung und Vorreaktion von Resol und Novolaken und/oder anderen 45 Modifikanten im Schmelzaggregat oder aber im Vorratsbehälter 3 (siehe Figuren 1 und 2) durchzuführen. Hierbei ist eine genaue Temperaturführung durch die vorhandene direkte bzw. indirekte Beheizung ebenso möglich wie eine zeitliche Steuerung der Vorreaktion. Auf eine Erhöhung der Mineralientemperatur mit allen

Unsicherheiten und Problemen kann also hier verzichtet werden. Diese Verfahrensweise ermöglicht eine exakte Produktionsführung, die von den bisher bekannten Umhüllungsverfahren nicht erreicht werden kann.

50

55

Tabelle 1

Spalte	a	b	c/c'	d
Umhüllungsverf.:	Warm	Heiß	Heiß GB-PS 1 563 686	Erfindung
erforderliche Temperaturen:				
Mineral	90	170	130/130	130 °C
Harzschmelze	-	-	130/130	130 °C
Kennwerte des umhüllten Sandes:				
Aussehen	sandfarben einheitlich	gelblich Harzrückst.	sandfarben einheitlich	sandfarben einheitlich
Schüttgewicht	1580	1450	1600/1560	1600 g/L
Schmelzpunkt	104	123	116/119	115 °C
Glühverlust	3,38	2,94	3,42/3,38	3,34 %
Heißfestigkeit	220	140	235/210	240 N/cm ²
Kaltfestigkeit	410	285	405/375	415 N/cm ²
Abrollverhalten	13	27	0 / 0	0 %
Spalte a - Für die Warmumhüllung wurde der Novolak 65%ig in Ethanol gelöst. Spalte c'- Die Schmelze wurde 24 Stunden auf 130°C gehalten. Für alle angeführten Umhüllungsverfahren wurden die optimalen Umhüllungsbedingungen eingestellt.				

Tabelle 2

Spalte	a	b	c/c'	d
Umhüllungsverf.:	Warm	Heiß	Heiß GB-PS 1 563 686	Erfindung
erforderliche Temperaturen:				
Mineral	90	135	115/115	115 °C
Harzschmelze	-	-	120/120	120 °C
Kennwerte des umhüllten Sandes:				
Aussehen	sandfarben einheitlich	sandfarben* einheitlich	sandfarben einheitlich	sandfarben einheitlich
Schüttgewicht	1570	1520	1590/1570	1590 g/L
Schmelzpunkt	90	101	94/99	94 °C
Glühverlust	3,44	3,46	3,28/3,43	3,33 %
Heißfestigkeit	400	310	440/355	440 N/cm ²
Kaltfestigkeit	1440	1230	1380/1260	1400 N/cm ²
Abrollverhalten	15	13	0 / 15	0 %

* leicht gelblich Spalte a - Für die Warmumhüllung wurde der Novolak 68%ig in Ethanol gelöst. Spalte c'- Die Schmelze wurde 6 Stunden auf 120°C gehalten.
Für alle angeführten Umhüllungsverfahren wurden die optimalen Umhüllungsbedingungen eingestellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Umhüllen von körnigen, mineralischen Materialien mit Kunstharz, bei dem das Kunstharz dem geringfügig über den Harzschmelzpunkt erwärmten mineralischen Material im heißflüssigem Zustand zugegeben und mit diesem vermischt wird, sowie die Mischercharge nach erfolgter Vermischung auf eine Temperatur unterhalb des Harzschmelzpunktes abgekühlt und auf Korngröße vereinzelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das heißflüssige Kunstharz erst kurz vor seiner Zugabe zum mineralischen Material durch Aufschmelzen von festem Kunstharz erzeugt und ohne Bevorratung direkt, ggfs. Unter Zwischen schaltung einer Konditionierungsstufe, dem Umhüllungsprozess zugeführt wird, wobei es nur in einer zur kontinuierlichen Fortführung des Verfahrens erforderlichen Menge aufgeschmolzen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufschmelzen des festen Kunstharzes innerhalb der Zeit eines Mischtaktes und in einer für die jeweils nächste Mischercharge benötigten Menge erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzprozeß in einer beheizten Doppelschnecke (2) stattfindet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzprozeß in einem Mikrowellen-Schmelzofen (11) stattfindet.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzprozeß in einem Induktionsreaktor stattfindet, dem dazu ein Gemisch aus Kunstharz und Metallkugeln zugeführt wird, wobei die Metallkugeln nach dem Passieren des Reaktors aus der Schmelze entfernt und dem Prozeß erneut zugeführt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzprozeß in einem beheizten Autoklaven (13) derart stattfindet, daß in die aufzuschmelzende Kunstharzcharge Sattdampf (14) eingeleitet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzprozeß auf einer beheizten Walze (10) vorgenommen wird.

Claims

1. Process for coating granular mineral materials with synthetic resin, in which the synthetic resin is added in the hot fluid state to the mineral material heated to slightly above the melting point of the resin and is mixed with the material and, after mixing, the mixer charge is cooled to a temperature below the melting point of the resin and comminuted to the grain size, characterised in that the hot fluid synthetic resin is produced by melting solid synthetic resin only shortly before it is added to the mineral material and is fed to the coating process directly, without keeping it in stock, if necessary with insertion of a conditioning stage, it being melted only in a quantity required for continuous running of the process.
2. Process according to Claim 1, characterised in that the melting of the solid synthetic resin is carried out within the period of one mixing cycle and in a quantity required for the next particular mixer charge.
3. Process according to Claim 1 or 2, characterised in that the melting step takes place in a heated twin-screw (2).
4. Process according to Claim 1 or 2, characterised in that the melting step takes place in a microwave melting oven (11).
5. Process according to Claim 1 or 2, characterised in that the melting step takes place in an induction reactor which is fed for this purpose with a mixture of synthetic resin and metal balls, the metal balls being removed from the melt after passing through the reactor and being recycled to the process.
6. Process according to Claim 1 or 2, characterised in that the melting step takes place in a heated auto-clave (13) in such a way that saturated steam (14) is passed into the charge of synthetic resin which is to be melted.
7. Process according to Claim 1, characterised in that the melting step is carried out on a heated roller (10).

Revendications

1. Procédé pour enrober des matériaux minéraux granuleux avec de la résine synthétique pour lequel la résine synthétique est ajoutée au matériau minéral à l'état liquide chaud réchauffé légèrement au-dessus du point de fusion de la résine et est mélangée à celui-ci et dans lequel la charge du mélangeur est refroidie, une fois le mélange effectué, à une température au-dessous du point de fusion de la résine et est dispersée à la grosseur du grain, caractérisé en ce que la résine synthétique liquide chaude n'est produite que peu avant son addition au matériau minéral par fusion de résine synthétique solide, est ajoutée sans stockage directement au processus d'enrobage, le cas échéant en intercalant un étage de conditionnement, la fusion n'étant effectuée qu'en une quantité nécessaire à la poursuite continue du procédé.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la fusion de la résine synthétique solide est effectuée pendant le temps d'un cycle de mélange et en une quantité nécessaire pour la charge du mélangeur qui est respectivement la suivante.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le processus de fusion a lieu dans une vis sans fin à deux filets chauffée (2).
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le processus de fusion a lieu dans un four à fusion à micro-ondes (11).
5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le processus de fusion a lieu dans un réacteur à induction auquel un mélange de résine synthétique et de billes de métal est amené à cet effet, les billes de métal étant enlevées de la masse fondue après avoir passé le réacteur et étant amenées à nouveau au processus.
6. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le processus de fusion a lieu dans un autoclave chauffé (13) de telle manière que de la vapeur saturée est amenée dans la charge de résine synthétique à fondre (14).
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le processus de fusion est effectué sur un cylindre chauffé (10).

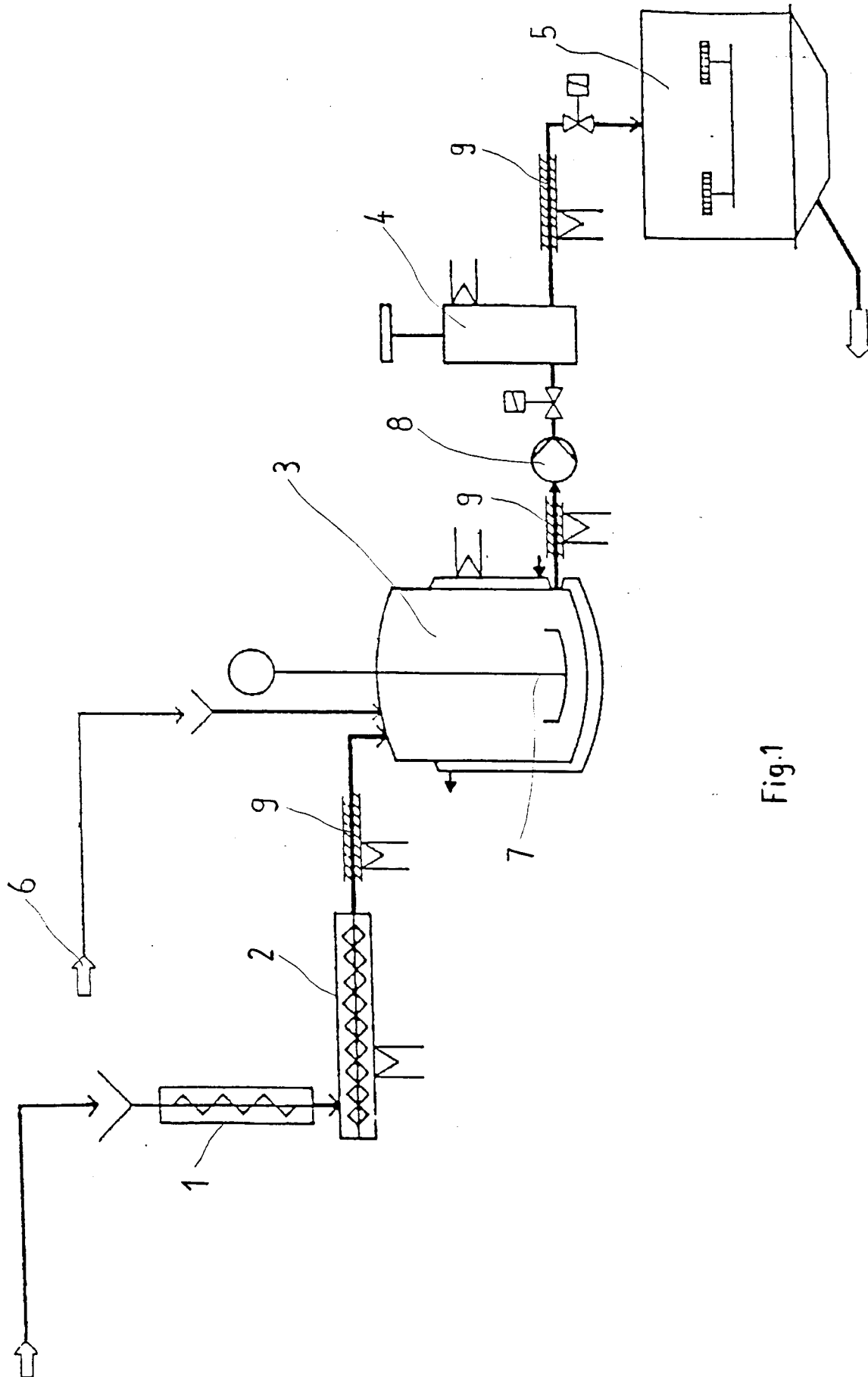


Fig.1

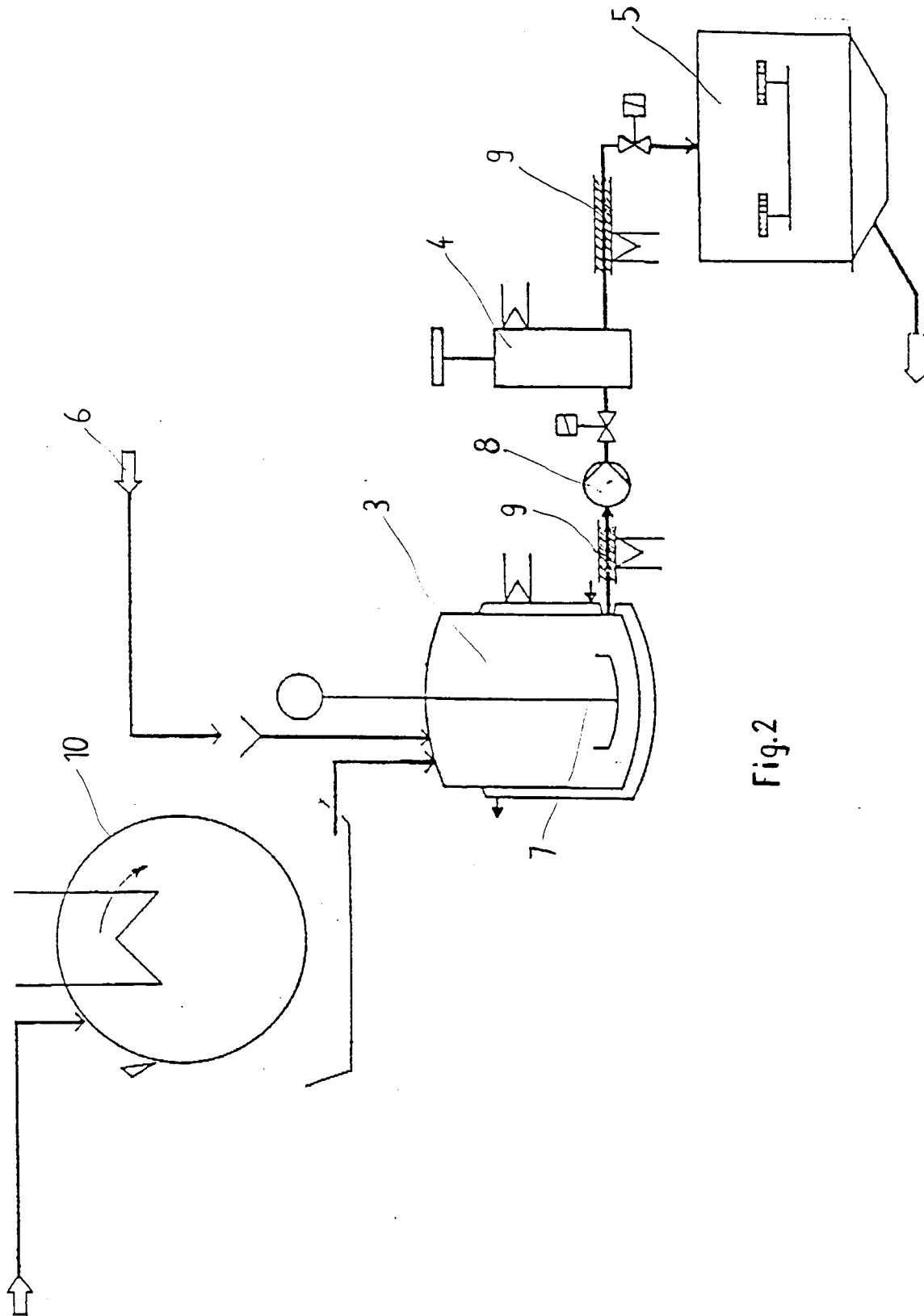


Fig.2

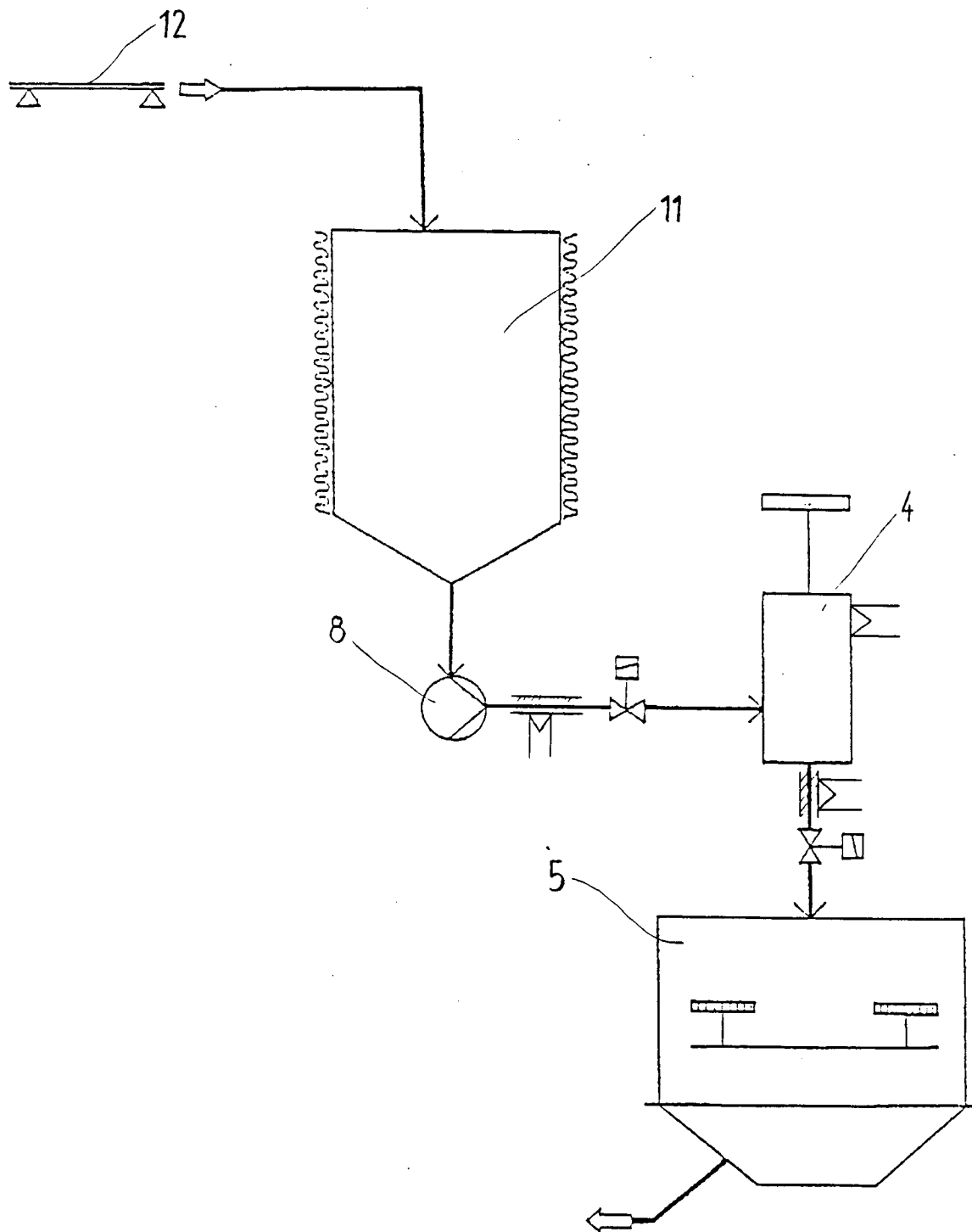


Fig.3

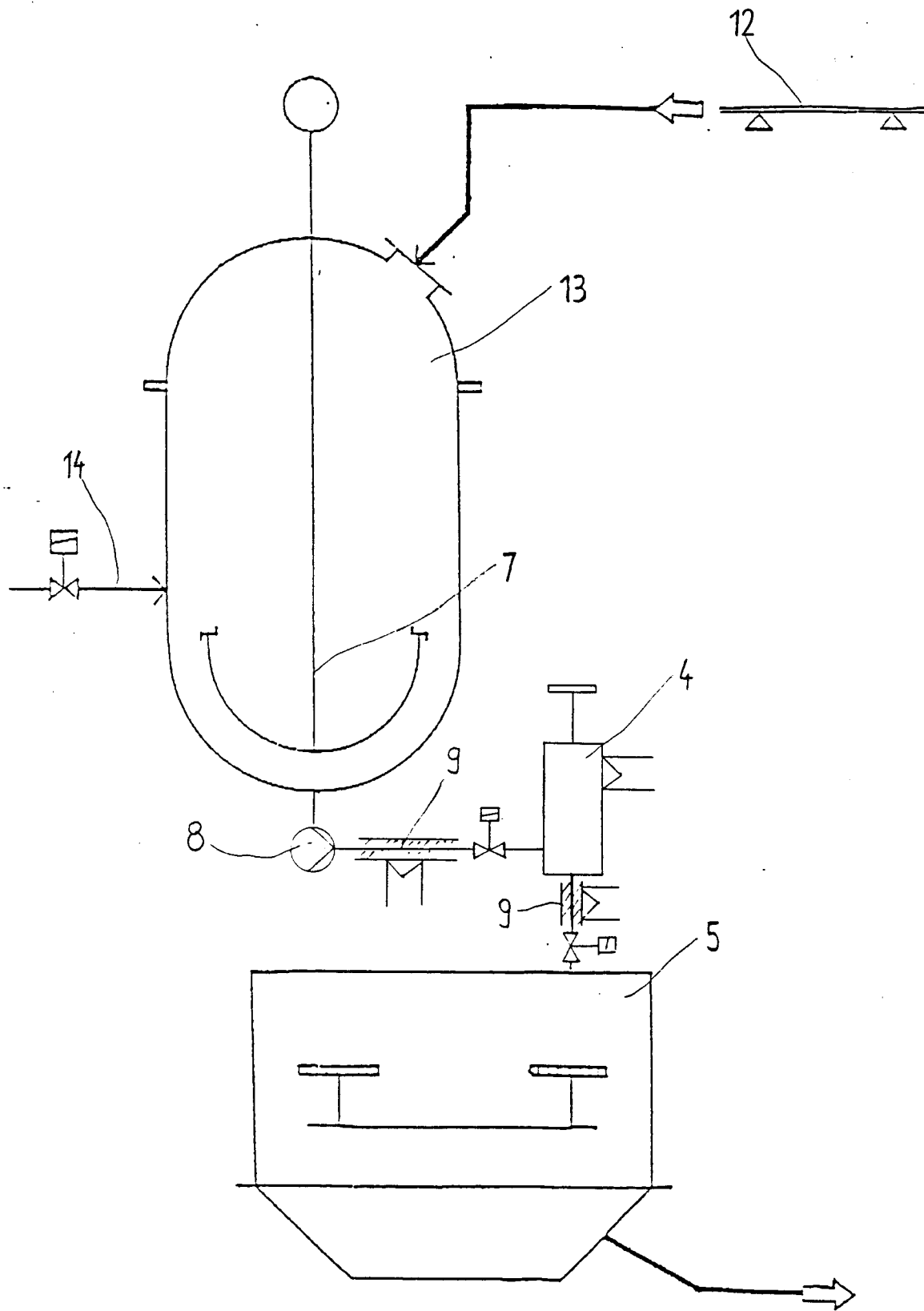


Fig. 4