



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.I.1964 (P 103 412)

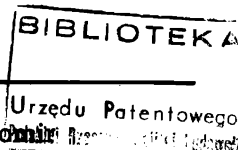
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.XI.1966

Kl. 31, c, 1/01 ✓

MKP B-22-~~1~~
B22C 1/22

UKD



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Tadeusz Wojtowicz mgr inż. Lubomir Horyl, inż. Stanisław Sądecki, inż. Stanisław Zywołek, Barbara Piskorska

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe „Kędzierzyn”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania spoiwa do mas formierskich

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania spoiwa do mas formierskich, służących do wytwarzania rdzeni odlewniczych.

Znany jest sposób otrzymywania żywicy jako spoiwa piasku formierskiego przez reakcję mocznika, tiomocznika lub ich mieszaniny z wodnym roztworem formaldehydu. Produkt początkowej kondensacji zagęszcza się i eteryfikuje alifatycznymi alkoholami jednowodorotlenowymi C_4-C_8 , na przykład butanolem, przy wartości $pH = 3-6$ i następnie po neutralizacji usuwa pod próżnią nadmiar alkoholu.

Otrzymane w ten sposób produkty, wykazują po zmieszaniu z piaskiem formierskim, do którego został uprzednio wprowadzony kwaśny katalizator, stosunkowo krótki okres tak zwanego „stanu plastycznego” masy formierskiej, do momentu uformowania rdzenia odlewniczego. Niekorzystne jest w tym przypadku zmniejszanie ilości względnie stężenia wprowadzonego do piasku katalizatora o charakterze kwaśnym celem przedłużenia „stanu plastycznego” masy formierskiej, gdyż powoduje to obniżenie wytrzymałości mechanicznej rdzenia odlewniczego. Podobnie niekorzystne jest zmniejszanie dodatku żywicy do piasku w tym samym celu. Stosowanie żywicy otrzymanej według znanych sposobów w skali technicznej ogranicza możliwości wykonywania dużych odlewów oraz przygotowywania jednorazowo większej ilości masy formierskiej, z powodu szybkiej utraty jej

2

stanu plastycznego. Wiąże się to poza tym z dużymi stratami, wynikającymi z odrzucania nadmiernej ilości nie przerobionej masy w czasie dość ograniczonym, limitowanym „stanem plastycznym” w okresie formowania.

Celem wynalazku jest uniknięcie tych niedogodności i wytworzenie prostym sposobem spoiwa do wiązania na zimno piasku formierskiego, stabilnego, klarownego, rozpuszczalnego w wodzie. Wymagania te spełnia jako spoiwo modyfikowana żywica mocznikowa eteryfikowana alkoholami wielowodorotlenowymi wytworzona sposobem według wynalazku przy użyciu katalizatorów utwardzających o charakterze kwaśnym, umożliwiającących uzyskanie odpowiednio długiego stanu plastycznego masy formierskiej.

Sposób według wynalazku odznacza się w odróżnieniu od znanych sposobów tym, że produktu początkowej kondensacji mocznika z formaldehydem nie zagęszcza się przed eteryfikacją. Eteryfikację prowadzi się przy użyciu alkoholi wielowodorotlenowych. Żywica mocznikowa eteryfikowana alkoholami wielowodorotlenowymi odznacza się w obecności katalizatorów o charakterze kwaśnym dłuższym czasem żelowania w piasku i nadaje gładką powierzchnię rdzeniowi po uformowaniu masy. W sposobie według wynalazku nie zachodzi potrzeba usuwania nadmiaru alkoholu z żywicy.

Sposób według wynalazku polega na wprowadzeniu mocznika w temperaturze $20-30^{\circ}C$ do obo-

jętnej, nastawionej na wartość pH = 7,0—7,4, formaliny handlowej o zawartości około 37% CH₂O, w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu CO(NH₂)₂:CH₂O = 1:1,7—3,0. Mocznik rozpuszcza się przy tym w ciągu stosunkowo krótkiego czasu, nie przekraczającego w zasadzie około 10 minut. Przy stopniowym ogrzewaniu mieszaniny reakcyjnej do około 60—80°C, nastawia się wartość pH = 8,0—8,5 i ogrzewa w tym zakresie temperatury lub w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną maksymalnie przez 1 godzinę. Następnie zakwasza się mieszaninę reakcyjną do wartości pH = 3,0—4,0 i przeprowadza reakcję polikondensacji mocznika z formaldehydem w warunkach temperatury wrzenia, kontrolując przebieg procesu pomiarem tolerancji wodnej, to znaczy mierzując pobraną 5 ml próbkę kondensatu, oziębioną do temperatury 20 ± 1°C, wodą destylowaną o temperaturze również 20 ± 1°C, do wystąpienia trwałego zmętnienia próbki. Stosunek objętości w ml pobranej próbki do ilości ml wody destylowanej użytej do odmiareczkowania określa liczbowo wartość tolerancji wodnej kondensatu. Reakcję polikondensacji mocznika z formaldehydem przerywa się po uzyskaniu wartości tolerancji wodnej 5:20—35, odkwaszając mieszaninę reakcyjną i nastawiając wartość pH = 7,0—7,4.

Stopniowo oziębia się mieszaninę reakcyjną do temperatury 80—85°C i w tej temperaturze wkrapla się substancję o charakterze alkoholu wielowodorotlenowego, zwłaszcza glicerynę, zakwaszoną nie wielkim dodatkiem stężonego kwasu siarkowego. Ilość wprowadzonego alkoholu wielowodorotlenowego winna wynosić

$$\frac{0,1 - 4,0}{n} \text{ moli przypadających}$$

na 1 mol użytego do syntezy żywicy mocznika, przy czym n oznacza liczbę grup wodorotlenowych zawartych w drobinie alkoholu. Po wkropleniu alkoholu wartość pH mieszaniny winna wynosić około 6,0—7,0. Ogrzewa się następnie mieszaninę do wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze pod chłodnicą zwrotną przez 20—60 minut.

Następnie neutralizuje się żywicę do wartości pH = 7,0—7,4 i prowadzi destylację pod normalnym lub pod zmniejszonym ciśnieniem, celem usunięcia nadmiaru wody. Destylację przerywa się po uzyskaniu gęstości żywicy w temperaturze 20°C 1,23—1,35 g/cm³, zwłaszcza około 1,3 g/cm³. Żywicę schładza się do temperatury około 60°C, dodaje ewentualnie wody amoniakalnej o stężeniu 20—25% NH₃ w ilości od 5 do 12% wagowych w przeliczeniu na masę żywicy i miesza w temperaturze około 60°C w ciągu maksymalnie 1 godziny. Po ochłodzeniu żywicy do temperatury około 20—30°C produkt jest gotowy.

Do neutralizacji formaliny i żywicy w czasie nastawiania pH w trakcie kondensacji i po eteryfikacji może być stosowany około 10—20% ług sodowy.

Do żywicy dodaje się ewentualnie 0,01 do 10% wosku emulsyjnego lub mieszaniny o składzie na przykład: 6,2% wosku emulsyjnego, 30,1% mydła glinowego wyższych kwasów tłuszczowych i 63,7% nafty, dodając składniki te do żywicy bezpośred-

nio przed wymieszaniem z piaskiem, celem poprawienia właściwości masy formierskiej. Następujące przykłady wyjaśniają bliżej istotę wynalazku.

5 Przykład I. 1013 części wagowych 36,9%-owej formaliny neutralizuje się 20%-owym ługiem sodowym do wartości pH = 7,2. Mieszając, dodaje się 300 części wagowych mocznika, który rozpuszcza się w ciągu około 5 minut i ogrzewa do temperatury 95°C. Po całkowitym rozpuszczeniu się mocznika, mieszaninę reakcyjną alkalinizuje 20%-owym ługiem sodowym do uzyskania wartości pH = 8,5. W tych warunkach, ciągle mieszając, gotuje się roztwór przez 1 godzinę. Następnie do mieszaniny dodaje się 10%-owy roztwór kwasu octowego, aż do uzyskania wartości pH = 3,8. Po upływie około 0,5 godziny od momentu zakwaszenia tolerancja wodna mieszaniny reakcyjnej wynosi 5:27. Proces kondensacji mocznika z formaldehydem przerywa się, dodaje 20%-owy roztwór ługu sodowego do uzyskania wartości pH = 7,2. Po ochłodzeniu żywicy do temperatury 85°C, wkrapla powoli, ciągle mieszając, 391 części wagowych gliceryny zakwaszonej stężonym kwasem siarkowym. Czas wkraplania gliceryny wynosi około 1 godziny. Po wkropleniu całości gliceryny, mieszaninę posiadającą wartość pH = około 6,0 — ogrzewa się do temperatury wrzenia i gotuje przez 30 minut. Następnie zobojętnia żywicę do wartości pH = 7,2, dodając 20%-owy ług sodowy i poddaje destylacji pod normalnym ciśnieniem. W ciągu około 3 godzin trwania destylacji temperatura wrzenia roztworu wzrasta do 108°C, w momencie przerwania destylacji. Odbiera się 300 części wagowych destylatu. Otrzymuje się po oziębieniu około 1720 części wagowych żywicy o gęstości w 20°C 1,23 g/cm³, o lepkości około 200 cP w 20°C i o zawartości suchej substancji około 40% wagowych. Czas żelowania tej żywicy w temperaturze około 20°C wynosił odpowiednio po dodaniu do żywicy stężonego kwasu ortofosforowego o gęstości około 1,7 g/cm³:

15% wagowych H₃PO₄ — około 10 minut.

20% wagowych H₃PO₄ — około 9 minut.

50 Przykład II. 2006 części wagowych 37,4% formaliny neutralizuje się 20%-owym ługiem sodowym do wartości pH = 7,2. Mieszając, dodaje się 600 części wagowych mocznika, który rozpuszcza się w ciągu około 5 minut i ogrzewa do temperatury 65°C. Po całkowitym rozpuszczeniu się mocznika, mieszaninę reakcyjną alkalinizuje 20%-owym ługiem sodowym do uzyskania wartości pH = 8,5. W tych warunkach, ciągle mieszając, ogrzewa się roztwór w temperaturze 60—70°C przez 1 godzinę. Następnie do mieszaniny dodaje się 10%-owy roztwór kwasu octowego, aż do uzyskania wartości pH = 3,6. Po upływie około 0,5 godziny od momentu zakwaszenia tolerancja wodna mieszaniny reakcyjnej utrzymywanej we wrzeniu wynosi 5:26,5. Proces kondensacji mocznika z formaldehydem przerywa się, dodając 20%-owy roztwór ługu sodowego do uzyskania wartości pH = 7,2. Po ochłodzeniu żywicy do temperatury około 85°C, wkrap-

la się powoli, ciągle mieszając, 775 części wagowych gliceryny zakwaszonej kilkoma kroplami stężonego kwasu siarkowego. Czas wkraplania gliceryny wynosi około 1 godziny.

Po wkropleniu całości gliceryny, mieszaninę posiadającą wartość pH = około 6 — ogrzewa się do temperatury wrzenia i gotuje przez 30 minut. Następnie zobojętnia żywicę do wartości pH = 7,2, dodając 20%-owy ług sodowy i poddaje destylacji pod próżnią w temperaturze około 65° do uzyskania gęstości żywicy 1,3 g/cm³ w 20°C. Do zagęszczonej żywicy dodaje się 25%-owej wody amoniakalnej w ilości około 10% wagowych w przeliczeniu na masę żywicy i miesza żywicę z wodą amoniakalną w temperaturze około 60°C w ciągu około 0,5 godziny. Otrzymuje się po oziębieniu do temperatury około 20°C i zobojętnieniu do wartości pH = 7,2 około 1850 części wagowych żywicy o gęstości 1,28 g/cm³ i o lepkości około 1600 cP w 20°C.

Przykład III. 450 części wagowych piasku o granulacji poniżej 1 mm miesza się z 6,75 częściami wagowymi kwasu ortofosforowego stężonego o gęstości w 20°C około 1,7 g/cm³. Następnie dodaje do piasku 13,5 części wagowych żywicy opisanej w przykładzie I. Po upływie około 5 minut od momentu zamieszczenia piasku z żywicą występuje bardzo wyraźny „stan plastyczny” masy formierskiej, który utrzymuje się w przeciągu 30—60 minut.

Przykład IV. 450 części wagowych piasku miesza się z 6,75 częściami wagowymi krystalicznego fosforanu jednoamonowego. Następnie dodaje do piasku 2,0 części wagowe kwasu ortofosforowego stężonego o gęstości w 20°C około 1,7 g/cm³. Po wymieszaniu z tymi składnikami wprowadza się 13,5 części wagowych żywicy opisanej w przykładzie II. Po upływie około 10 minut od momen-

tu zmieszania piasku z żywicą występuje „stan plastyczny” masy, który utrzymuje się w ciągu około 60 minut. Z masy formuje się znormalizowane kształtki. Wytrzymałość na ściskanie w stanie wilgotnym uformowanej masy wynosi po 15 minutach około 0,1 kG/cm², zaś wytrzymałość na rozrywanie w stanie suchym, po upływie 24 godzin suszenia w temperaturze około 20°C, przekracza 10 kG/cm².

Przykład V. Postępuje się podobnie jak w przykładach III i IV. Do piasku wprowadza się żywicę otrzymaną jak w przykładach I lub II z dodatkiem 0,03 części wagowych wosku emulsyjnego, lub 1 części wagowej mieszaniny o składzie 6,2% wosku NP, 30,1% laurynianu glinu i 63,7% nafty, przypadających na 13,5 części wagowych żywicy.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania spoiwa do mas formierskich, **znamienny tym**, że żywicę mocznikowo-formaldehadową modyfikuje się wielowodorotlenowymi alkoholami alifatycznymi, zwłaszcza gliceryną, bez wstępnego zagęszczania produktu kondensacji początkowej mocznika z formaldehydem i usuwania nadmiaru użytego alkoholu wielowodorotleno-

wego, stosując $\frac{0,1-4,0}{n}$ moli alkoholu na 1 mol

mocznika przy wartości pH poniżej 7,0 przy czym n stanowi liczbę grup wodorotlenowych w drobinie alkoholu, a następnie do żywicy dodaje się ewentualnie wody amoniakalnej o stężeniu 20—25% NH_3 w ilości od 5% do 12% wagowych i (lub) od 0,01% do 10% wagowych wosku emulsyjnego lub mieszaniny wosku emulsyjnego, mydła glinowego wyższych kwasów tłuszczowych i węglowodoru alifatycznego.