



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **169217**

(13) B

(51) Int Cl⁵ B 22 C 1/20, B 22 C 9/12

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	883213	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	19.07.88		07.11.87, PCT/EP87/00691
(24) Løpedag	07.11.87	(85) Videreføringdag	19.07.88
(41) Alm. tilgj.	08.09.88	(30) Prioritet	20.11.86, DE, 3639233
(44) Utlegningsdag	17.02.92		
(62)			

(71/73) Søker/Innehaver Hüttenes-Albertus Chemische Werke GmbH, Wiesenstrasse 23-64, D-4000 Düsseldorf, DE

(72) Oppfinner(e) Marek Torbus, Düsseldorf, DE
Aleksandar Vujevic, Ratingen, DE
Franz Jerman, Düsseldorf, DE
Gerard Ladegourdie, Kaarst, DE
Willi Seiss, Neuss-Allerheiligen, DE
Dirk Lingemann, Neuss, DE

(74) Fullmektig Oslo Patentkontor AS, Oslo

(54) Benevnelse **Kaldtherdende formstoffbindemiddel, samt fremgangsmåte ved fremstilling av kunstharpiksbindende formlegemer under anvendelse derav**

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag

Kaldtherdende formstoffbindemiddel for fremstilling av støperi-formdeler som omfatter en oppløsning (fortrinnsvis en vandig oppløsning) av aldehydreaktive fenollegemer samt gassformige acetal (fortrinnsvis dimetylformal) som reaksjonspartnere og sterke syrer, f.eks. svovelsyre og/eller sulfonsyrer som katalysator. Acetalet hydrolyseres i dette system ved hjelp av syren, hvorved det grunnleggende aldehydet dannes, som reagerer med det aldehydreaktive fenollegemet under fornetting. Syren tjener derved samtidig som fornetningskatalysator. Som "aldehyd-reaktivt fenollegeme" kommer alle fenoliske forbindelser i betraktning som i surt medium fornettes mer eller mindre spontant med aldehyder. Fortrinnsvis anvendes dog resorcin eller resorcin-produktet f.eks. resorcin-bek eller også med underskudd av aldehyd dannede forkondensat f.eks. på basis av resorcin-formaldehyd, fenol-resorcin-formaldehyd f.eks. resorcin-melamin-formaldehyd.

For fremstilling av støperi-formdeler fremstilles en formstoffblanding av et kornformet formgrunnstoff, f.eks. sand, oppløsningen av aldehyd-reaktivt formlegeme og syren, og denne formstoffblanding herdes ved gjennomstrømning av et gassformig acetal (formal).

Ved fremstilling av støpeformdeler har kaldtherdende bindemidler fått en tiltagende betydning. De gir i forhold til varmdtherdende bindemidler entydige fordeler, særlig en høyere produktivitet ved bedre arbeidsbetingelser og lavere energibehov. Disse kaldtherdende bindemidler består gjennomgående av et fornettbart reaksjonssystem som bearbeides med et formbasisstoff (f.eks. kvartssand, zirkonsand, kromsand eller blandinger derav) til en formstoffblanding og deretter reagerer ved hjelp av en katalysator til en fast høyfornettet polymer. Katalysatoren tilføres derved i mange tilfeller til den ferdig formede formstoffblanding som gass, men kan også innarbeides sammen med reaksjonssystemet i formstoffblandingen.

Typiske eksempler for støperitekniske arbeidsmetoder med kaldtherdende bindemidler er, ved tilføring av en katalysator i gassform, kaldboksfremgangsmåten (isocyanatfornetning av polyoler under påvirkning av gassformige tertiære aminer), SO₂-fremgangsmåten, CO₂-fremgangsmåten eller formiat-fremgangsmåten og, ved innarbeidelse av katalysatoren i formstoffblandingen, pepset-fremgangsmåten (isocyanatfornetning av polyoler under innvirkning av høyere aminer). Blant disse fremgangsmåter har kaldboksfremgangsmåten i de siste 20 år funnet den bredeste anvendelse. Den er i denne tid stadig blitt forbedret, men har likevel en rekke betraktelige, uunngåelige ulemper hvorav noen kan tilbakeføres på at polyuretanet, som dannes ved fornetningen, er en termoplast som har en relativt lav termisk bestandighet og en relativ høy emissjon av skadelige stoffer ved støpning og som også er meget fuktighetsømfintlig. Dessuten er den såkalte brukstid, d.v.s. det tidsrom i løpet av hvilket formstoffblandingen forblir bearbeidbar, temmelig kort, anvendelsen av bruksand er problematisk, og polyolene må løses i organiske løsningsmidler. De andre kaldtherdende fremgangsmåter anvendes i mindre grad på grunn av enda større ulemper i praksis, ettersom den oppnåelige fasthet ved formiat-fremgangsmåten er for lav, ved SO₂-fremgangs-

måten taler den problematiske håndtering av peroksyder og SO₂-gass mot en anvendelse i sterkere grad, og mot SO₂-fremgangsmåten taler en lav produktivitet og en meget dårlig nedbrytbarhet av formdelene etter støpingen.

5

Dermed foreligger det i støperi-industrien fremdeles et behov for et bindemiddel med forbedrede egenskaper. Med foreliggende oppfinnelse møtes dette behov, og det tilbys derved et forbedret bindemiddel som i henhold til oppfinnelse 10 nelsen er kjennetegnet ved at det omfatter en oppløsning av aldehydreaktive fenollegemer samt gassformige acetaler som reaksjonspartnere og sterke syrer som katalysatorer, hvorved fenollegemene og syrene foreligger i formstoffblandingen, og acetalene er tilført til den ferdig formede formstoffblan- 15 ding.

Oppfinnelsen omfatter også en fremgangsmåte ved fremstilling av kunstharpiksbundede formlegemer, særlig støperiformdeler, under anvendelse av bindemiddelet i henhold til oppfinnel- 20 sen, hvilken fremgangsmåte er angitt i krav 10's karakteriserende del.

Det er kjent at en aldehydreaktiv fenolforbindelse kan bringes til herding kaldt i nærvær av et aldehyd (fortrinnsvis formaldehyd) ved tilsetning av en sterk syre, og det er 25 videre kjent at acetaler riktignok er stabile i det alkaliske område, men lett hydrolyserer til de tilsvarende alkoholer og aldehyder i et surt område. Med oppfinnelsen bringes begge disse kjennsgjæringer sammen og utnyttes 30 konsekvent ved frembringelse av et nytt bindemiddel, idet formstoffblandingen som inneholder fenolforbindelsen og syren etter utformingen gasses med et gassformig acetal som aldehydkilde. Syren har derved den dobbelte funksjon at den bevirker hydrolyse av acetalet og samtidig katalyserer 35 fornetningen av fenolforbindelsen ved aldehydet som frigjøres fra acetalet. Det ble derved funnet at det på denne måte dannes et bindemiddel som i hver sammenheng har overraskende gode egenskaper og mange fordeler både når det

gjelder fremstillingen og håndteringen av formstoffblandingen og også formdelene og deres anvendelse ved støpeforløpet. Derved er bindemidlet så og si forutbestemt for en anvendelse ved fremstilling av støperiformdeler.

5

De fordelaktige egenskaper hos de herdede formdeler fremkommer i det vesentlige ved at aldehydfornetningen i de aldehydreaktive fenolforbindelser i surt medium fører til duroplaster. Derved har formdelene som fremstilles med bindemiddelet i henhold til oppfinnelsen høy fasthet, spesielt også god utgangsstyrke, og en ubetydelig fuktighetsømfintlighet, og følgelig kan formdelene også lagres uten problemer. Dessuten utviser de en meget god termisk bestandighet. Videre er emissjon av skadelige stoffer etter støpingen ytterst lav; ubehagelige svovulgasser opptrer praktisk talt ikke mer. Videre er også oppbrytbarheten av formdelene etter støpingen svært god slik at det ikke krever spesielt mye arbeid for uttak av avstøpningene fra formen.

20 Med "aldehyd-reaktive fenolforbindelser" menes, innenfor rammen for foreliggende oppfinnelse, alle slike forbindelser som har fenoliske OH-grupper, - enkeltvis eller i blanding med hverandre -, som er i stand til å reagere mer eller mindre spontant med aldehyder i surt medium under fornetning. Særlig faller fenol, alkylsubstituerte og/eller hydroksysubstituerte fenoler, naftoler, bisfenoler o.s.v under dette uttrykk samt de derav med et underskudd på aldehyder (fortrinnsvis formaldehyd) dannede forkondensater. Disse forkondensater er oppløselige, i surt medium stabile 25 produkter som først under tilsetning av ytterligere aldehyd som stammer fra acetalet, når frem til herding. De har i forhold til de ikke-forkondenserte fenolforbindelser fordelene med en større herdingshastighet ved lavere acetalforbruk og fører vanligvis til høyere fastheter hos de 30 herdede fordeler. Aldehydreaktiviteten hos fenolforbindelsene lar seg lett bestemme ved enkle håndforsøk slik at en fagmann uten videre kan utvelge et egnet fenollegeme for de 35 foreliggende anvendelsestilfelle.

Fenollegemene anvendes i form av en oppløsning som i det følgende også betegnes "harpiksoppløsning". Derved kan tilmed vann anvendes som løsningsmiddel (i eventuelt
5 blanding med ikke-vandige løsningsmidler, særlig alkoholer), hvilket sammenlignet med de til nå nødvendige organiske løsningsmidler utgjør en betraktelig videre fordel og er derfor foretrukket. I henhold til dette er også de aldehyd-reaktive fenollegemer fortrinnsvis vannoppløselige eller
10 vannfortynnbare produkter. Faststoffinnholdet til harpiksoppløsningene bør ikke innstilles for lavt for å sikre en tilstrekkelig fasthet for de fremstilte formlegemer. Som hensiktsmessig har det vist seg at faststoffinnhold på ca. 50 til 95 vekt-%, hvorved den øvre grense bestemmes av
15 oppløseligheten, henholdsvis fortynnbarheten til fenollegemene, men er også avhengig av viskositeten i harpiksoppløsningen, ettersom en for høy viskositet vanskeliggjør en jevn fordeling ved innblanding i formstoffblandingen. Harpiksoppløsningen kan anvendes i de i støperiteknikken
20 vanlige mengder på ca. 0,5 til 3 vekt-%, relativt til formstoffblandingen.

Som særlig egnede fenollegemer har resorcin eller resorcinprodukter vist seg å være, f.eks. resorcinbek som dannes ved
25 resorcin-destillasjonen eller et vannoppløselige forkondensat (med formaldehyd-underskudd) på basis av resorcinformaldehyd eller også fenol-resorcin-formaldehyd. Derved kan også en del (opptil ca. 40 vekt-%) av resorcinet være erstattet med slike ikke-fenoliske aldehydreaktive forbindelser som kan reagere med formaldehyd til amino-plaster,
30 særlig melamin og melamin-formaldehyd-forkondensater. Resorcin og resorcinholdige forkondensater reagerer med formaldehyd under dannelse av høyforntede fenolharpikser, hvorved reaksjon allerede under kalde betingelser fører til resorcintrinnet ved kun lav syreavgivelse, uten at resoler eller resitoler er isolerbare som mellomtrinn. Resorcinbeket
35 som i forhold til resorcin har en betraktelig økonomisk fordel, er likeledes vannoppløselig og reagerer likeledes

til usmeltbare resiter. Da på den andre siden resitdannelsen er grunnlaget for de varmtherdede bindemidler, som f.eks. bearbejdes etter "hotboks"-fremgangsmåten, forenes systemet i henhold til oppfinnelsen i resultat derved fordelene hos "kaldboks"-bindemidlene med "hotboks"-bindemidlenes fordeler uten å utvise deres ulemper. Når det gjelder syren oppnås de beste resultater ved herdingen med svovelsyre og/eller sulfonsyrer - enkeltvis eller i blanding med hverandre. Av sulfonsyrer kommer særlig aromatiske sulfonsyrer som fenolsulfonsyre, toluensulfonsyre, benzensulfonsyre, xylensulfonsyre eller cumensulfonsyre i betraktning, men andre sulfonsyrer som metansulfonsyre er ikke utelukket. De aromatiske sulfonsyrer, såsom fenolsulfonsyre, kan derved også omsettes med formaldehyd i underskudd til et forkondensat som anvendes i vandig oppløsning, eventuelt med tilsetning av svovelsyre. I ethvert tilfelle må syren foreligge i tilstrekkelig mengde i formstoffblandingen for å bevirke hydrolyse av acetalet og herding av fenollegemet; den bør dog ikke foreligge i unødige overskudd. Som hensiktsmessig har det vist seg et forhold på 1 vektdel syre til 1 til 3 vektdeler harpiksoppløsning. Tilsetningen av syren til formstoffblandingen skjer fortrinnsvis samtidig med tilsetningen av harpiksoppløsningen.

For gasstilførsel anvendes fortrinnsvis lett flyktige acetal, særlig 1,3-dioksolan samt de som "formaler" betegnede acetal av formaldehyd med alkohol-komponenter med opptil 4 C-atomer. Typisk eksempler er dimetylformal, dietylfomal, di-n-propylformal, diisopropylformal, di-n-butylformal, diisobutylformal, di-tert.-butylformal o.s.v., men også formaler av to forskjellige alkoholer som metyletylfomal, metylisopropylformal, etylisopropylformal o.s.v. Disse acetal som kan komme til anvendelse enkeltvis eller i blanding med hverandre, har en behagelig lukt og en relativ høy MAK-verdi (f.eks. 1000 ppm MAK for dimetylformal).

Harpiksoppløsningen, henholdsvis formstoffblandingen som

inneholder denne, kan dessuten være tilblandet silaner, glykoler og andre vanlige tilsetningsstoffer. Tilsetningen av en mindre mengde aminoplaster, f.eks. av et melamin-harpiks kan være hensiktsmessig ettersom disse særlig ved 5 monomere fenollegemer virker som "kimpolymer".

Fremstillingen av støperi-formdeler, f.eks. kjerner, skjer med bindemiddel, i henhold til oppfinnelsen, slik at en formstoffblanding blandes med harpiksoppløsningen, og syren 10 og bringes til herding ved gjennomstrømning av et for-dampningsbart acetal (med f.eks. luft, CO₂ eller nitrogen som bærer-gass). Herved oppnås det ekstremt lange bruks-tider, fordi det ikke lenger som til nå tilføres katalysator over gassen, men kun en bestanddel av det reaktive system, 15 slik at det altså ikke kan finne sted forreaksjoner i betraktelig grad i formstoffblandingen. Gasstilførselen kan gjennomføres i de samme anordninger som f.eks. ble utviklet for "kaldboks"-fremgangsmåten hvorved det kun må passes på at acetalet forblir i gassfasen og ikke gjennomgår konden- 20 sasjon for tidlig. Av denne grunn er det hensiktsmessig at verktøy (kjerne-kasser) holdes på en temperatur på ca. 20 til 50 C°. Formaldehydet som settes fri i formstoffblandingen i løpet av gasstilførselen fører til en sekundærsk herding og forbrukes ved herdingen slik at det ikke blir igjen rester i 25 atmosfæren. Da det fortrinnsvis ikke anvendes organiske løsningsmidler, bortfaller i det hele tatt enhver sjanse av lukt både ved kjernefremstillingen og ved lagringen av kjernene eller lagringen av formstoffblandingen.

30 De etterfølgende eksempler belyser oppfinnelsen hvorved "GT" betyr vektdeler.

Eksempel 1

I en rørekjele blandes 30 GT resorcin, 30 GT resorcinbek, 10 GT melaminharpiks (Kauramin 700, firma BASF) og 30 GT vann til en vandig oppløsning som deretter blir tilsatt 0,2 vekt-% aminosilan (A 1100, firma Union Carbide). Denne oppløsning blir i det følgende betegnet som harpiksolpløsning 1.

Av 100 GT kvartssand H 33, 1,5 GT harpiksolpløsning 1 og 0,5 GT svovelsyre (96 %) ble det fremstilt en formstoffblanding hvorved det på grunn av den lave viskositeten til de to sandtilsetninger kunne anvendes vanlige hurtigblandere som blandingsaggregater. Formstoffblandingen ble deretter, på analog måte som "kaldboks"-fremgangsmåten etter DIN 52401, bearbeidet med en "Schiessmaschine" til prøvelegemer (kjerner), hvilke deretter herdes ved gasstilførsel av dimetylformal. Som bærergass blir det derved anvendt lut med en temperatur på 80°C, og kjernekasene ble oppvarmet til 35°C. Gasstilførseltiden utgjør 2,5 sekunder, etterfulgt av en spiletid på 15 sekunder.

Ved den etterfølgende undersøkning av de slik fremstilte prøvelegemer ble de i den vedlagte tabell oppførte verdier bestemt. I denne tabell vedrører de to hovedspalter "blanding straks bearbeidet" og "blanding lagret 4 timer" forskjellige lagringstider av blandingen for å anskueliggjøre den utmerkede brukstid. Derved ble endel av blandingen raskt etter fremstillingen bearbeidet til prøvelegemer, mens en annen del først ble lagret 4 timer før fremstillingen av prøvelegemene fant sted. I begge tilfeller ble endel av prøvelegemene testet i løpet av 15 sekunder (straks) henholdsvis i løpet i 1 time etter avsluttet gasstilførsel, for å vise de gode utgangstyrker til prøvelegemene og utvikling av sluttstyrken.

Eksempel 2

I en reaktor ble 563,6 GT resorcin, 77,0 GT vann og 3,4 GT sinkacetat oppvarmet til 70°C inntil det ble dannet en
5 homogen oppløsning. Deretter ble det i løpet av 1 time
tilsatt 103,8 GT formalin (37 %) hvorved det ble passet på
at temperaturen ikke oversteg 70°C. 15 minutter etter
avsluttet formalintilsetning ble det rørt inn 164 GT
resorcinbek inntil dette hadde løst seg fullstendig.
10 Deretter ble blandingen avkjølt til ca. 40°C og så ble 58,2
GT melaminharpiks (Luwipal 066), samt 30 GT monoetylglykol
og 4 GT aminosilan (Dynasilan 1411) fra firmaet Dynamit
Nobel) tilsatt. Etter kort omrøring ble det dannet en
homogen oppløsning som i det følgende skal betegnes som
15 "harpiksolpløsning 2".

I en annen reaktor ble det forelagt 450,6 GT p-fenolsulfon-
syre (94 %) og dette oppvarmes til 70°C til alt var smeltet.
Deretter ble det i løpet av 1,5 timer tilsatt 49,4 GT
20 formalin (37 %) hvorved temperaturen ble holdt på 70°C. 15
minutter etter avsluttet formalin-tilsetning ble det dannede
fenolsulfonsyre-forkondensat avkjølt til 40°C og forsiktig
blandet sammen med 500 GT svovelsyre (96 %) hvorved det
igjen ble passet på at temperaturen ikke oversteg 70°C.
25 Etter kort omrøring ble det dannet en homogen oppløsning som
i det følgende betegnes "syre 2".

Av 100 GT kvartssand H 33 1,2 GT av harpiksolpløsningen 2 og
0,7 GT av syren 2 ble det fremstilt en formstoffblanding som
30 deretter ble bearbeidet med dimetylformal til herdede
kjerner ved fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1. Bøyefast-
heten til disse kjernene er likeledes oppført i den vedlagte
tabell.

Eksempel 3

I en reaktor ble 940 GT fenol, 495 GT paraformaldehyd og 15 GT sinkacetat oppvarmet til 80°C. Etter 15 timers reaksjonstid ved denne temperatur ble det dannet en metylolgruppeholdig fenolharpiks som utviste ca. 5 vekt-% fritt fenol og ca. 2 vekt-% fritt formaldehyd.

330 GT av denne harpiks ble deretter omsatt med 470 GT av en 70%-ig vandig resorcinoppløsning i nærvær av 3,5 GT oxalsyre i løpet av 1 time ved 80°C. Deretter ble 25 GT resorcinbekerørt inn og etter avkjøling til 40°C ble det ytterligere tilsatt 41 GT monoetylglykol og 33 GT melaminharpiks (Luwipal 066) samt ytterligere 3,6 GT aminosilan. Etter intensiv omrøring ble det dannet en homogen oppløsning som i det følgende betegnes som "harpiksoppløsning 3".

Av 100 GT kvartssand H33, 1,0 GT harpiksoppløsning 3 og 0,6 GT cumensulfonsyre (95 %-ig) ble det fremstilt en formstoffblanding som deretter ble bearbeidet til herdede kjerner med dimetylformal ved fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1. Bøyefastheten til disse kjernene blir likeledes oppført i den vedlagte tabell.

25 Eksempel 4

I en reaktor ble det oppvarmet 330 GT resorcin, 126 GT melamin, 7,5 GT sinkacetat og 200 GT vann til 50°C inntil det ble dannet en homogen oppløsning. Deretter ble det tilsatt 162 GT formalin (37 %) og blandingen ble holdt så lenge på 50°C til den frie formaldehydverdi sank til 0. Det ble dannet en oppløsning hvis vanninnhold ble innstilt på 25 vekt-% (senket) ved vakumdestillasjon. Denne oppløsning ble deretter tilsatt 0,3 vekt-% aminosilan og utgjorde "harpiksoppløsning 4".

Av 100 GT kvartssand H33, 1,2 GT harpiksoppløsning 4 og 0,7 GT syre 2 (i henhold til eksempel 2) ble det fremstilt en formstoffblanding som deretter ble bearbeidet til herdede kjerner med formaldehyd ved fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1. Bøyefastheten hos disse kjerner er likeledes oppført i den vedlagte tabell.

Tabell

10

Bøyefasthet i N/cm²

Blanding	Straks bearbeidet		Lagret i 4 timer	
	Straks	Etter 1 time	Straks	Etter 1 time
Eksempel 1	250	530	250	510
Eksempel 2	300	540	270	680
Eksempel 3	180	450	160	420
Eksempel 4	210	420	180	400

30

P a t e n t k r a v

5 1 Kaldtherdende formstoffbindemiddel for fremstilling av
kunstharpiksbundede støperiformlegemer k a r a k t e r i -
s e r t v e d at bindemiddelet omfatter en oppløsning av
aldehydreaktive fenollegemer samt gassformige acetaler som
reaksjonspartnere og sterke syrer som katalysatorer, hvorved
10 fenollegemene og syrene foreligger i formstoffblandingen, og
acetalene er tilført til den ferdig formede formstoff-
blanding.

2 Bindemiddel i henhold til krav 1 k a r a k t e r i -
15 s e r t v e d at de aldehydreaktive fenollegemer forelig-
ger i vannholdig oppløsning.

3 Bindemiddel i henhold til krav 1 eller 2
k a r a k t e r i s e r t v e d at de aldehydreaktive
20 fenollegemer omfatter resorcin og/eller et resorcinprodukt.

4 Bindemiddel i henhold til krav 3 k a r a k t e r i -
s e r t v e d at resorcinproduktet er resorcinbek.

25 5 Bindemiddel i henhold til krav 3 k a r a k t e r i -
s e r t v e d at resorcinproduktet er et resorcin-
formaldehyd-forkondensat.

6 Bindemiddel i henhold til krav 3 k a r a k t e r i -
30 s e r t v e d at resorcinproduktet er et fenol-resorcin-
-formaldehyd-forkondensat.

7 Bindemiddel i henhold til krav 3 k a r a k t e r i -
s e r t v e d at en del av resorcinet eller resorcin-
35 produktet er erstattet med melamin eller et melamin-
formaldehyd-forkondensat.

- 8 Bindemiddel i henhold til ett av kravene 1 til 7
k a r a k t e r i s e r t v e d at syren som anvendes er
svovelsyre og/eller sulfonsyrer.
- 5 9 Bindemiddel i henhold til ett av kravene 1 til 8
k a r a k t e r i s e r t v e d at acetalet som anvendes
er lettflyktige formaler.
- 10 Fremgangsmåte ved fremstilling av kunstharpiksbundede
10 formlegemer særlig støperiformdeler med bindemidlet i
henhold til ett av kravene 1 til 9 k a r a k t e r i -
s e r t v e d at en formstoffblanding fremstilles av et
formbasismateriale, oppløsningen av det aldehydreaktive
fenollegeme og syren, og at blandingen herdes ved gjennom-
15 strømming med et acetal ved hjelp av en bærergass.