

III

***Exemple de description d'invention
relative à un produit***

Titre de l'invention

Composition de résines de formaldéhyde utilisable comme liant de matière réfractaire

5

Domaine technique auquel se rapporte l'invention

La présente invention concerne des compositions résineuses, plus particulièrement des compositions contenant des résines synthétiques durcissables par des acides, qui peuvent servir à lier des matières réfractaires en grains, comme le sable, pour la fabrication de moules et noyaux de fonderie pour la coulée de métaux.

10

Etat de la technique antérieure

Les résines connues durcissables par un acide, qui sont utilisés pour la fabrication de moules et noyaux de fonderie, comprennent les résines urée-formaldéhyde-alcool furfurylique, les résines phénol-formaldéide, les résines phénolformaldéhyde -alcool furfurylique et les résines alcool furfurylique -formaldéhyde.

15

Toutes ces résines comprennent du formaldéhyde comme composant réactif et elles contiennent toujours des quantités notables de formaldéhyde libre n'ayant pas réagi, d'odeur très piquante et pouvant irriter les yeux, les voies respiratoires et la peau. L'exposition aux vapeurs de formaldéhyde dans une fonderie a lieu en général au moment où le formaldéhyde est libéré au cours du mélange du sable avec la résine et le catalyseur acide, ainsi qu'au cours du transfert du mélange aux boîtes des moules et noyaux.

20

25

Les résines synthétiques dans lesquelles le phénol constitue un composant réactif contiennent souvent des quantités notables de phénol libre n'ayant pas réagi. Bien que la présence de phénol dans l'atmosphère puisse être moins grave dans une fonderie que celle du formaldéhyde, il est néanmoins libéré au cours du mélange du sable et du transfert et il peut être également absorbé par l'organisme à travers la peau, et de plus le phénol entraîne un danger de dermatite pour ceux qui manipulent la résine.

30

Les matières azotées comme l'urée ne sont pas souhaitables comme constituants de résines de fonderie car elles ont des effets préjudiciables en ce qui concerne la métallurgie. En effet, lorsque le métal est coulé contre du sable contenant de telles résines, les matières azotées se décomposent en formant des

35

oxydes d'azote qui peuvent se dissoudre dans le métal et entraîner la formation dans le métal coulé des défauts appelés piqûres.

Or, la présente demanderesse a trouvé que l'on pouvait obtenir, avec un mélange d'alcool furfurylique et d'une résine d'un hydrocarbure aromatique et de
5 formaldéhyde soluble dans l'alcool furfurylique, des compositions résineuses convenant pour la fabrication de moules et noyaux de fonderie, qui sont sans azote et qui ne contiennent pratiquement ni formaldéhyde ni phénol libres.

But de l'invention

10 Ainsi, la présente invention a pour objet une composition résineuse comprenant de l'alcool furfurylique et une résine d'un hydrocarbure aromatique et de formaldéhyde soluble dans l'alcool furfurylique.

Dans les présente compositions, la résine d'hydrocarbure aromatique et de
15 formaldéhyde provient d'un hydrocarbure aromatique comme tel, c'est-à-dire d'un hydrocarbure aromatique comme tel, c'est-à-dire d'un hydrocarbure non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes hydrocarbonés, et des exemples de résines d'hydrocarbure aromatique et de formaldéhyde sont les résines toluène-formaldéhyde, naphthalène-formaldéhyde et xylène-formaldéhyde, parmi lesquelles ont préférables les résines toluène-formaldéhyde.

20 Les compositions résineuses peuvent contenir de 0,5 à 50% en poids de la résine d'hydrocarbure aromatique et de formaldéhyde et de 50 à 99,5% d'alcool furfurylique, mais de préférence la proportion de la résine d'hydrocarbure aromatique pourra s'élever jusqu'à 10% en poids, et mieux encore jusqu'à 5% en poids.

25 S'il est préférable, d'après ce qui vient d'être dit, que les présentes compositions ne contiennent pas de résines azotées, dans les applications pour lesquelles l'azote peut être toléré dans les liants résineux pour le sable des moules et noyaux de fonderie, des compositions résineuses intéressantes peuvent être obtenues avec non seulement de l'alcool furfurylique et une résine d'hydrocarbure
30 aromatique et de formaldéhyde comme ci-dessus, mais aussi avec une résine urée-formaldéhyde.

De telles compositions résineuses peuvent comprendre de 30 à 97,5% en poids d'alcool furfurylique, de 2 à 50% en poids de la résine d'hydrocarbure aromatique et de formaldéhyde et de 0,5 à 55% de la résine urée-formaldéhyde, mais là
35 encore il est préférable que la proportion de la résine d'hydrocarbure aromatique et de formaldéhyde ne dépasse pas 10%.

Pour améliorer l'adhérence de la composition résineuse au sable, il peut être souhaitable d'y inclure une silane tel que le gamma-aminopropyl-triéthoxy silane

(H₂NCH₂CH₂CH₂Si(OC₂H₅)₃) ou un autre silane à fonction amine, et si l'on ajoute un silane, sa proportion sera en général de 0,1 à 0,5% du poids de la composition résineuse. Sil l'on veut, une petite proportion (en général jusqu'à 10% en poids) d'un diluant comme l'eau ou le méthanol peut aussi être ajoutée aux compositions résineuses selon l'invention.

Présentation de l'essence (la substance) de l'invention

Les compositions résineuses conformes à la présente invention peuvent être préparées par mélange à chaud ou à froid de l'alcool furfurylique avec la résine d'hydrocarbure aromatique et de formaldéhyde et le cas échéant la résine urée-formaldéhyde. le silane et/ou le diluant, ou encore où l'on ajoute une résine urée-formaldéhyde, on peut mélanger la résine d'hydrocarbure aromatique et de formaldéhyde avec un mélange préalablement préparé d'une résine urée-formaldéhyde et d'alcool furfurylique.

Les compositions résineuse selon cette invention peuvent être durcies à froid, c'est-à-dire à la température ordinaire, par addition d'un catalyseur acide durcisseur, des catalyseurs acides appropriés étant par exemple l'acide paratoluène sulfonique, l'acide cumène sulfonique, l'acide xylène sulfonique, des acides minéraux comme l'acide phosphorique ou sulfurique, ou des mélanges de ces acides.

Quant on utilise les présentes compositions résineuses pour la fabrication de moules et noyaux de fonderie, on mélange le sable ou une autre matière réfractaire en grains avec la composition et le catalyseur acide nécessaire et on met le mélange sous la forme voulue dans une boîte à moule ou noyau où on peut le laisser durcir à la température ambiante.

Mais la vitesse de durcissement ou prise peut être accélérée si l'on veut sous l'action de la chaleur.

Ainsi, d'après ce qui précède, la présente invention comprend u procédé de fabrication de moules ou noyaux de fonderie consistant à mélanger une matière réfractaire en particules comme le sable avec une composition résineuse selon cette invention et tout catalyseur acide nécessaire, pis à mettre le mélange sous la forme voulue et à la laisser durcir ou à provoquer son durcissement.

Cette invention comprend aussi une composition résineuse telle qu'elle vient d'être définie, on mélange avec un catalyseur acide et une matière réfractaire en grains.

Mode de réalisation de l'invention.

Les exemples suivants sont donnés pour illustrer la présente invention.

Exemple 1 /

On prépare une composition résineuse ayant la composition pondérale suivante

	Alcool furfurylique	94,8 %
	Résine toluène-formaldéhyde (viscosité 200 centipoises)	5,0%
5	Gamma-aminopropyltréthoxy silane	0,2%

Ces trois composants sont mélangés à la température ambiante.

Cette composition résineuse est ensuite essayée comme liant de moules et noyaux de fonderie. On mélange intimement kg de sable de silice lavé et tamisé (Redhill F) avec 30 g d'acide para-tolène sulfonique technique ordinaire à 65% puis on ajoute(au mélange 100 g de la composition résineuse, on continue à mélanger et avec le mélange obtenu on forme des éprouvettes normalisées pour la mesure de la résistance mécanique transversale.

Le sable a une durée de maniabilité de 6 minutes et les éprouvettes peuvent être retirées au bout de 24 minutes de la boîte à noyaux dans laquelle elles ont été formées.

Les mesures de la résistance transversale sur des éprouvettes qu'on a laissé durcir à 22° pendant diverses périodes de temps ont donné les résultats suivants

	<u>Temps en heures</u>	<u>Résistance transversale kg/cm²</u>
	2	42
20	4	51
	24	58

Exemple 2 :

On prépare une seconde composition résineuse et on l'essaie de la manière décrite dans l'exemple 1. La résine a la composition pondérale suivante :

	Alcool furfurylique	64,8%
	Résine toluène-formaldéhyde (viscosité 200 centipoises)	35,0%
	Gamma-aminopropyltriéthoxy silane	0,2%

Le sable contenant la résine a une durée de maniabilité de 6 minutes et les éprouvettes peuvent être retirées au bout de 16 minutes de la boîte à noyaux dans laquelle elles ont été formées.

Les mesures de la résistance transversale sur des échantillons qu'on a laissé durcir à 22°C pendant diverses périodes de temps ont donné les résultats suivants :

<u>Temps en heure</u>	<u>Résistance transversale, kg/cm²</u>
2	23
4	33
24	35

Exemple 3 :

On prépare une composition résineuse ayant la composition pondérale suivante

Alcool furfurylique	67,3%
Résine	
Résine urée-formaldéhyde (sirop aqueux de 35 poises de 70% de résine)	25,0% viscosité à
teneur en formaldéhyde libre	3,7%
Résine toluène-formaldéhyde (viscosité 200 centipoises)	7,5%
Gamma-aminopropyltriéthoxy silane	0,2%

Ces quatre composants sont mélangés à la température ambiante, ce qui donne une résine limpide, la composition ayant une teneur en azote de 5%.

Cette composition est essayée comme liant de moules et noyaux de fonderie, On mélange 2 kg de sable redhill avec 12 g d'acide phosphorique du commerce à 81% puis on ajoute 24 g de la composition résineuse pour former des éprouvettes normalisées pour la mesure de la résistance transversale.

Le sable à une durée de maniabilité de 10 minutes et les éprouvettes peuvent être retirées au bout de 30 minutes de la boîte à noyaux dans laquelle elles ont été formées.

Les mesure de résistance transversale sur des éprouvettes qu'on a laissé durcir à 21°C pendant diverses périodes de temps ont donné les résultats suivants :

<u>Temps en heures</u>	<u>Résistance transversale, kg/cm²</u>
2	32
4	43
24	45

Exemple 4 :

On prépare une composition résineuse et on l'essaie de la même manière que dans l'exemple 3. La résine a la composition pondérale suivante :

	Alcool furfurylique	79,8%	
5	Résine urée formaldéhyde (sirop aqueux viscosité 35 poises à 70% en poids résine teneur en formaldéhyde libre 3,7	10,0%	de de
	Résine toluène formaldéhyde (viscosité 200 centipoises)	10,0%	(viscosité
10	Gamma-aminopropyltriéthoxy silane	0,2%	

Cette composition résineuse à une teneur en azote de 2%.

Le sable contenant la résine a une durée de maniabilité de 7 minutes et les éprouvettes peuvent être retirées au bout de 28 minutes de la boîte à noyaux dans laquelle elles ont été formées.

Les mesure de résistance transversale sur des éprouvettes qu'on a laissé durcir à 23° C pendant diverses période temps ont donné les résultats suivants :

	<u>Temps en heures</u>	<u>Résistance transversale, kg/cm²</u>
	1	26
20	3	40
	24	46

Exemple 5 :

On prépare une composition résineuse et on l'essaie comme dans l'exemple 1. La résine a la composition pondérale suivante :

	Alcool furfurylique	84,85%
	Résine toluène-formaldéhyde (viscosité 200 centipoises)	15%
30	Gamma-aminopropyltriéthoxy silane	0,15%

Le sable contenant cette composition résineuse à une durée de maniabilité de 9 minutes et les éprouvettes peuvent être retirées au bout de 36 minutes de la boîte à noyaux dans laquelle elles ont été formées.

Les mesures de résistance transversale sur des éprouvettes que l'on a laissé durcir à 22 pendant diverses périodes de temps ont donné les résultats suivants :

	<u>Temps en heures</u>	<u>Résistance transversale Kg/cm²</u>
	2	23
5	4	29
	24	38

Exemple 6 :

On prépare une composition résineuse et on l'essaie comme dans l'exemple 1, sauf que l'on utilise 1,5 partie en poids de la composition pour 100 parties de sable et 35 parties en poids d'acide p-toluène sulfonique pour 1000 parties de la composition.

La résine a la composition pondérale suivante :

	Alcool furfurylique	89,8%
15	Résine tolène-formaldéhyde	
	(viscosité 200 centipoises	5,0%
	Gamma-aminopropyltriéthoxy	
	silane	0,2%
	Méthanol	5,0%

20 Le sable contenant cette composition résineuse a une durée de maniabilité de 4 minutes et les éprouvettes peuvent être retirées au bout de 22 minutes de la boîte à noyaux dans laquelle elles ont été formées.

Les mesures de résistance transversale sur des échantillons qu'on a laissé durcir à 24°C pendant diverses périodes de temps ont donné les résultats suivants :

	<u>Temps en heures</u>	<u>Résistance transversale, kg/cm²</u>
	2	27
	4	40
	24	44

30 Exemple 7 :

On recommence l'exemple 6 mais en employant une résine tolène-formaldéhyde dont la viscosité est de 44 poises.

Le sable contenant la composition résineuse à une durée de maniabilité de 3 minutes et les éprouvettes peuvent être retirées au bout de 17 minutes de la boîte à noyaux dans laquelle elles ont été formées.

5 Les mesures de résistance transversale sur des éprouvettes qu'on a laissé durcir à 23,5° pendant diverses périodes de temps ont donné les résultats suivants :

<u>Temps en heures</u>	<u>Résistance transversale, Kg /cm²</u>
2	16
4	31
24	47

10

Exemple 8 :

On répète l'exemple 6, sauf que la résine toluène-formaldéhyde choisie a une viscosité de 122 poises.

15 Le sable contenant la composition résineuse à une durée de maniabilité de 3 minutes et les éprouvettes peuvent être retirées au bout de 15 minutes de la boîte à noyaux dans laquelle elles ont été formées.

Les mesures de résistance transversale sur des éprouvettes qu'on a laissé durcir à 23,5° pendant diverses périodes de temps ont donné les résultats suivants :

<u>Temps en heures</u>	<u>Résistance transversale, kg/cm²</u>
20 2	18
4	35
24	44

25

30

Revendications

1. - Composition résineuse comprenant de l'alcool furfurylique et une résine d'un hydrocarbure aromatique et de formaldéhyde soluble dans l'alcool furfurylique.
2. - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle ne contient pas de résines azotées.
3. - composition selon la revendication 1 ou 2, contenant jusqu'à 5% en poids de la résine hydrocarbure aromatique formaldéhyde.
4. - Composition selon la revendication 1, comprenant aussi une résine urée-formaldéhyde.
5. - Composition selon la revendication 4, contenant jusqu'à 10% en poids de la résine hydrocarbure aromatique-formaldéhyde.
6. - Composition selon la revendication 4 ou 5, contenant 30 à 97,5% en poids d'alcool furfurylique et 0,5 à 55% en poids de résine urée-formaldéhyde.
7. - Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la résine d'hydrocarbure aromatique et de formaldéhyde est une résine toluène-formaldéhyde.
8. - Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant aussi un silane.
9. - Composition selon la revendication 8, dans laquelle le silane est un silane à fonction amine.
10. - Composition selon la revendication 8 ou 9, contenant 0,1 à 0,5% en poids du silane.
11. - Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant jusqu'à 10% en poids d'un diluant.
12. - Composition selon la revendication 11, dans laquelle le diluant est de l'eau ou du méthanol.
13. - Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, en mélange avec un catalyseur acide et une matière réfractaire en particules.
14. - Procédé de fabrication de moules ou noyaux de fonderie, consistant à mélanger une matière réfractaire en particules avec une composition résineuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, et avec tout catalyseur acide

nécessaire, à mettre le mélange sous la forme voulue puis à le laisser durcir ou à provoquer son durcissement.

15.- Procédé selon la revendication 14, dans lequel la matière réfractaire est du sable.

16. - Les moules et noyaux de fonderie qui ont été obtenus par un procédé selon la revendication 14 ou 15.