

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **017868**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2013.03.29**

(51) Int. Cl. **B22C 1/02 (2006.01)**

(21) Номер заявки  
**201000898**

(22) Дата подачи заявки  
**2010.05.21**

**(54) МОДИФИЦИРУЮЩАЯ ДОБАВКА**(43) **2011.12.30**

(56) SU-A-510302  
SU-A1-1363761  
SU-A1-1409404  
SU-A-372015  
SU-A1-1247387  
EP-A2-1721938

(96) **2010000059 (RU) 2010.05.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ  
ОБЩЕСТВО "ЛИТАФОРМ" (RU)**

(72) Изобретатель:  
**Бех Николай Иванович, Волкомич  
Анатолий Александрович, Вендило  
Андрей Григорьевич, Иванова Анна  
Виллоровна, Ковалева Наталья  
Евгеньевна, Лосицкая Тамара  
Михайловна, Харламов Александр  
Викторович (RU)**

(57) В изобретении модифицирующая добавка относится к области литейного производства, в частности к составам модифицирующих добавок для глинистых связующих, и может быть использована при приготовлении формовочных суспензий и смесей в литейном производстве, а также других технологических процессах, связанных с необходимостью воздействия на структурно-механические свойства глинистого минерала. Техническая задача - разработка состава добавки, позволяющего полностью устранить зависимость её модифицирующего эффекта от состава фенольного сырья, участвующего в реакции конденсации с формальдегидом в кислой среде при получении основной составляющей - новолака, при одновременном обеспечении необходимых свойств. Техническая задача решается тем, что в модифицирующей добавке в качестве новолака использован трехкольчатый сульфометилированный новолак - продукт реакции конденсации с использованием в качестве фенольного сырья двухатомного фенола - пирокатехина при соотношении реагентов 3:2, при следующем соотношении компонентов, мас. %: натриевая соль трехкольчатого сульфометилированного новолака 35-45, вода - остальное. При использовании добавки при приготовлении формовочной смеси для изготовления форм повышенной сложности, в том числе с глубокими "карманами", модифицирующая добавка дополнительно содержит полиэтиленгликоль в количестве 0,1-0,5 мас. %. Технический результат - средний прирост основных показателей технологических свойств составляет 22-25%.

**B1****017868****017868  
B1**

Изобретение относится к области литейного производства, в частности к составам модифицирующих добавок для глинистых связующих (монтмориллонитовые и каолиновые глины), и может быть использовано при приготовлении формовочных суспензий и смесей в литейном производстве, а также других технологических процессах, связанных с необходимостью воздействия на структурно-механические свойства глинистого минерала.

Анализ информационных материалов, оценка состояния научно-технического потенциала смежных областей науки и техники, в особенности физико-химических технологий обработки дисперсных материалов, показывают, что перспективным направлением решения проблем, связанных с улучшением свойств глинистого связующего (формовочной смеси), может быть применение химического модифицирования как отдельно связующего, так и непосредственно в процессе приготовления формовочной смеси.

С помощью химического модифицирования возможно существенно изменить не только структурные и физико-химические свойства бентонитового связующего, но и соответственно весь комплекс физико-механических и технологических свойств формовочных смесей, определяющих их поведение как в процессе уплотнения, так и непосредственно в период заливки готовых форм.

Для работы на современных автоматических формовочных линиях требуются формовочные смеси с высокими прочностными и пластическими свойствами при невысокой влажности. В связи с тем, что удовлетворить этим требованиям весьма сложно, в состав формовочных смесей в отечественном литейном производстве с целью улучшения тех или иных свойств вводились различные специальные добавки.

Наилучшим образом зарекомендовал себя при промышленном использовании трехкольчатый метансульфонированный новолак (ПФЛХ) - добавка, являющаяся понизителем вязкости глинистых систем, обеспечивающая получение смесей с улучшенными технологическими свойствами (прочностные показатели во влажном состоянии, текучесть по ступенчатой пробе, снижение осыпаемости) (а.с. СССР № 302164, МПК В22 С1/00, п.28.04.71; а.с. СССР № 486846, М. кл. В22 С1/02, п.05.10.75; а.с. СССР № 510302, М. кл.<sup>2</sup>. В22 С1/00, п.15.04.76)

ПФЛХ представляет собой продукт формальдегидной конденсации суммарных фенолов из древесной растворимой смолы, получаемой при пиролизе древесины.

Однако понизитель вязкости, обладая разжижающим эффектом, имел большую склонность к пенообразованию, что создавало трудности при суспензионном способе ввода связующего в формовочные смеси и требовало дополнительного использования специального пеногасителя - кубовые остатки от ректификации жирных спиртов с углеводородной цепью C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> (а.с. СССР № 653020, М. кл.<sup>2</sup>. В22 С1/00, п.25.03.79).

Кроме того, ПФЛХ даже при низкой концентрации существенно снижал предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги ("мокрую" прочность) формовочных смесей на основе натриевых и активированных бентонитов.

Для обеспечения необходимой жидкоподвижности суспензий на основе высококачественных бентонитов с высоким показателем водопоглощения требовалось введение ПФЛХ в количествах 10-20% из расчета сухого продукта, что отрицательно сказывалось на ряде свойств:

значительное снижение предела прочности при разрыве в зоне конденсации влаги;

возрастание прилипаемости, "сухой" прочности, а также газотворной способности формовочной смеси и склонности к большому пенообразованию при изготовлении суспензии.

Таким образом, применение ПФЛХ не позволяло полностью решить проблему приготовления бентонитовых суспензий и формовочных смесей на их основе для получения форм и отливок на автоматических формовочных линиях.

Безусловный интерес в качестве химических модификаторов для бентонитового связующего представляют комплексоны.

Наиболее универсальной добавкой из класса фосфорсодержащих комплексонов для литейного производства является очищенный продукт реакции метилфосфорилирования азотсодержащего вещества - гексаметилентетрамина (уротропина) - РГС, представляющий собой смесь нитрилтриметилфосфоновой кислоты (НТФ), метилиминодиметилфосфоновой кислоты (МИДФ) и воды при следующем соотношении компонентов, мас. %:

НТФ 20-40

МИДФ 5-15

вода - остальное,

(патент РФ RU № 2139770, В22 С1/02, п.20.10.99 Б № 29)

Указанная добавка за счет совместного действия НТФ и МИДФ обеспечивает высокий разжижающий эффект, то есть является эффективным понизителем вязкости; способствует снижению осыпаемости формовочных смесей, повышению текучести по ступенчатой пробе. Кроме того, повышает эффективность процесса активации кальциевых бентонитов кальцинированной содой и позволяет получить добавочный эффект "активации" у природно-натриевых бентонитов. В этом случае, повышение предела прочности при разрыве в зоне конденсации влаги (без применения натриевых солей) происходит за счет взаимодействия между комплексоном и ионами металлов в связующем: алюминием, кальцием, железом и др. с образованием прочных соединений хелатного типа.

Недостатком РГС является неэффективность его воздействия на свойства формовочной смеси, определяемые в неуплотненном состоянии (насыпной вес, индекс формуемости), а также на предел прочности при сжатии во влажном состоянии, кроме того, РГС не оказывает положительного влияния на свойства формовочной смеси на основе кальциевых и кальциево-магневых (неактивированных) бентонитов.

Основываясь на технической сущности и достигаемом результате, наиболее близким аналогом предлагаемого изобретения, по мнению авторов, является модификатор формовочный литейный - МФЛ.

Модификатор МФЛ представляет собой водный раствор натриевой соли сульфометилированного двухкольчатого новолака следующего состава, мас. %:

натриевая соль сульфометилированного новолака 35-45

вода - остальное.

[Иванова А.В. "Исследование и разработка формовочных модификаторов для песчано-бентонитовых смесей", Канд. дис., М., 2005].

Возможность получения препарата указанного состава с его положительным модифицирующим эффектом относительно глинистого связующего обеспечивала включение в техпроцесс его приготовления предварительную операцию отдувки острым паром экстракционной смолы, которая является источником фенольного сырья и получается в результате высокотемпературной обработки древесины без доступа воздуха (пиролиза). Предварительно обработанная указанным образом экстракционная смола участвует в реакции конденсации с формальдегидом в соотношении 2:1 в присутствии кислого катализатора (серной кислоты), после чего полученный новолак промывается щелочным раствором и растворяется в едком натрии с целью перевода в новолак-натрий, который в дальнейшем подвергается сульфометилированию раствором оксиметансульфоната натрия и упариванию.

Применение МФЛ в формовочных смесях в количестве 3,0% (от веса связующего) сопровождалось улучшением целого комплекса основных свойств: повышением прочностных свойств, текучести по ступенчатой пробе, насыпного веса, индекса формуемости, уменьшением энергоемкости процесса перемешивания.

Выбранный в качестве близкого аналога модификатор МФЛ в отличие от ПФЛХ обладал большей разжижающей способностью в составе суспензии независимо от типа связующего и имел меньшую пенообразующую способность, вследствие введения операции очистки экстракционной смолы от балласта и нейтральных веществ путем отдувки ее острым паром.

К недостаткам модификатора МФЛ следует отнести его способность к снижению прочности при разрыве в зоне конденсации влаги формовочной смеси на основе натриевых и активированных бентонитов, недостаточную разжижающую способность относительно бентонитов с большим показателем водопоглощения. Кроме того, самым существенным недостатком МФЛ, как и ПФЛХ, является большая зависимость их модифицирующего эффекта от состава древесной шихты, идущей на пиролиз древесины, в частности от фенольной составляющей экстракционной смолы, непосредственно участвующей в реакции конденсации с формальдегидом в кислой среде при получения новолака - основы модификатора.

Из литературных источников и практики известно, что состав экстракционной смолы (особенно ее фенольная часть), а соответственно свойства получаемого модификатора зависят от породы исходной древесины (хвойная или лиственная) и условий ее пиролиза [Уваров И.П., Гордон Л.В. Древесные смолы. - М.: Гослесбумиздат, 1962] [1].

Экстракционная смола представляет собой смесь сложных химических соединений, важнейшей составной частью которой являются фенолы. В состав экстракционной смолы входят одно-, двух-, трехатомные фенолы, их гомологи, неполные метиловые эфиры, а также другие соединения в виде балласта и нейтральных веществ. Активность модификатора относительно глинистого связующего определяется, прежде всего, способностью фенолов к реакциям конденсации и зависит от числа реактивных положений в молекуле фенолов.

Молекулы фенолов имеют характерную особенность, заключающуюся во взаимном влиянии гидроксильной группы (ОН) и бензольного кольца (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Вследствие этого, атомы водорода в ядре молекулы фенола, находящиеся в орто- и пара-положениях по отношению к свободным фенольным гидроксильным группам, могут активироваться последними, что делает их более подвижными и способными к реакциям конденсации [Петров А.А., Бальян Х.В., Трошенко А.Т. Органическая химия. - М.: Высшая школа, 1973]. Число таких атомов соответствует числу реактивных положений в молекуле того или иного фенола.

Наибольшее число реактивных положений отмечается у двухатомных фенолов, в частности у пирокатехина их четыре (табл. 1).

Таблица 1

Примерный состав фенольной массы экстракционной древесной смолы различного происхождения [1]

Наименование фенолов	Количество реактивных положений
Одноатомные фенолы	3
Двухатомный фенол – пирокатехин и его гомологи	4
Трёхатомный фенол – пирогаллол	3
Гомологи фенола: орто-крезол, пара-крезол, мета-крезол	0 – 2
Гваякол (метилловый эфир пирокатехина)	2,5
Неполные метиловые эфиры пирогаллола	2,5-3
Другие соединения (нейтральные)	-

Со временем, по независимым от производителя причинам изменился состав древесной шихты, идущей на пиролиз, что соответственно отразилось на качестве модификатора МФЛ и привело к нестабильности и ослаблению его модифицирующего эффекта и даже применение технологической операции - отдувки экстракционной смолы острым паром, не позволило решить вопрос стабильности и качества модифицирующего эффекта от применения МФЛ.

Технической задачей изобретения является разработка состава модифицирующей добавки, позволяющего полностью устранить зависимость ее модифицирующего эффекта от состава фенольного сырья, участвующего в реакции конденсации с формальдегидом в кислой среде, обеспечивающего стабильное положительное влияние на целый комплекс основных технологических свойств формовочной смеси на основе глинистого связующего (каолиновые и бентонитовые глины) и устраняющего вышеуказанные недостатки ближайшего аналога - модификатора МФЛ.

Техническим результатом решения задачи является

обеспечение стабильного модифицирующего эффекта относительно положительного влияния на целый комплекс основных технологических свойств формовочной смеси;

достижение высокого уровня разжижающей способности бентонитов с большим числом водопоглощения и отсутствия процесса ценообразования (на уровне РС);

устранение отрицательного влияния на предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги формовочной смеси на основе натриевых и активированных бентонитов;

устранение отрицательного влияния на предел прочности при сжатии во влажном состоянии формовочной смеси, определяемого по технологической пробе в соответствии с ГОСТ 28177-89;

устранение зависимости качества модифицирующей добавки (ее модифицирующий эффект) от состава фенольного сырья;

расширение области использования формовочной смеси в отношении изготовления форм по моделям различной сложности, в том числе с глубокими "карманами", то есть повышение универсальности формовочной смеси, как за счет повышения прочности при разрыве и сжатии во влажном состоянии, так и повышения показателя текучести по ступенчатой пробе;

снижение энергоёмкости процесса приготовления формовочной смеси;

устранение специфического запаха.

Необходимый технический результат достигается тем, что в разработанном составе модифицирующей добавки, включающей натриевую соль сульфометилированного новолака, являющегося продуктом реакции конденсации фенольного сырья с формальдегидом, и воду, в качестве новолака использован трехкольчатый сульфометилированный новолак - продукт реакции конденсации с использованием в качестве фенольного сырья двухатомного фенола - пирокатехина при соотношении реагентов 3:2, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

натриевая соль трехкольчатого сульфометилированного новолака 35-45

вода - остальное,

при этом, при использовании ее при приготовлении формовочной смеси для изготовления форм повышенной сложности, в том числе с глубокими "карманами", модифицирующая добавка дополнительно содержит полиэтиленгликоль в количестве 0,1-0,5 мас. %.

В качестве фенольного сырья для проведения реакции конденсации с формальдегидом в кислой среде в соотношении 3:2 вместо экстракционной смолы, получаемой при пиролизе древесины, использовано индивидуальное химическое вещество - двухатомный фенол - пирокатехин, а при необходимости, дополнительно для придания поверхностно-активных свойств добавка содержит полиэтиленгликоль (ПЭГ) с молекулярным весом 6000-7000.

Предлагаемая модифицирующая добавка достаточно чистый и безопасный химический реагент, как с точки зрения экологии, так и воздействия на человека (отсутствие сильного раздражающего запаха).

Массовая доля натриевой соли трехкольчатого сульфометилированного новолака должна быть не менее 35% из-за экономических соображений и возможности расслоения продукта при хранении (в случае уменьшения массовой доли) а увеличение этого значения больше 45% приводит к получению модифицирующей добавки в виде малоподвижной массы, что не приемлемо в технологии потребителя (в области литейного производства).

Уменьшение содержания полиэтиленгликоля ниже нижнего предела (менее 0,1 мас. %) не обеспечи-

вает модифицирующей добавке дополнительных поверхностно-активных свойств.

Увеличение содержания полиэтиленгликоля выше верхнего предела (более 0,5 мас.%) не приводит к дополнительному эффекту и экономически нецелесообразно.

Процесс приготовления предлагаемой модифицирующей добавки является обычной операцией в технологии химического производства приготовления новолачных реагентов и позволяет использовать типичное оборудование, используемое в химическом производстве такого рода (специальные реакторы).

Варианты составов предлагаемой модифицирующей добавки, а также обеспечиваемый ими уровень свойств формовочной смеси представлены в табл. 2.

Влияние предлагаемой модифицирующей добавки на технологические свойства смесей оценивалось с использованием песчано-бентонитовых формовочных смесей различного состава.

Использовались формовочные смеси, содержащие в качестве связующего

5% Хакасского активированного бентонита (определение по ГОСТ 28177-89 пределов прочности при сжатии во влажном состоянии и прочности при разрыве в зоне конденсации влаги);

8% Хакасского активированного бентонита (определение комплекса технологических свойств в интервале влажности, включая сравнительные испытания с модификатором МФЛ).

Влияние модифицирующей добавки на разжижение бентонитовой суспензии исследовалось на суспензиях 15%-ной концентрации на основе Хакасского активированного (2% кальцинированной содой) бентонита. Условная вязкость определялась по методике ВА3, с использованием вискозиметра ВЗ-4. Суспензия приготавливалась на высокоскоростной мешалке с 2800 об/мин, время перемешивания 5 мин. Показатели снимались путем пропускания 500 мл суспензии через воронку диаметром 4 мм сразу после приготовления суспензии и после выдержки ее в течение 1 ч и суток. После выдержки, перед испытанием суспензия дополнительно перемешивается на мешалке в течение 2 мин.

Приготовление формовочных смесей и определение технологических свойств осуществлялось, главным образом, с использованием польского комплекта лабораторного оборудования. Прочность в зоне конденсации влаги определялась с помощью прибора модели 05212М (Харьков).

Влияние предлагаемой модифицирующей добавки, а также сравнительное влияние модификаторов МФЛ и РС на свойства формовочных смесей и суспензий представлены в табл. 3-5.

Таблица 2

Составы предлагаемой модифицирующей добавки и обеспечиваемый ими уровень свойств формовочных смесей

Состав модифицирующей добавки, масс.%			Свойства формовочной смеси				
Трёхкользящий новолак	Вода	ПЭГ	Прочность во влажном состоянии, кгс/см <sup>2</sup>		Текуть по ступенчатой пробе, %	Индекс формуемости, %	Насыпной вес, г
			сжатие	разрыв			
35	65	-	1,4	0,25	80	40	135
40	60	-	1,4	0,25	80	40	135
45	55	-	1,4	0,25	80	40	135
40	59,9	0,1	1,4	0,25	82	43	140
40	59,5	0,5	1,4	0,25	85	47	145

Примечание: влажность формовочных смесей - 2,5%, содержание модифицирующей добавки в формовочной смеси независимо от концентрации поволока составляет 3% от бентонита.

Таблица 3

Влияние предлагаемой модифицирующей добавки и модификаторов РС И МФЛ на технологическую пробу (ГОСТ 28177-89) и разжижение 15% бентонитовой суспензии

Образец	Технологическая проба		Условная вязкость по ВЗ-4 (методика ВА3) сразу – через 1 час – через сутки
	прочность при сжатии во влажном состоянии, кгс/см <sup>2</sup>	прочность при разрыве в зоне конденсации влаги, гс/см <sup>2</sup>	
без добавки	0,98	26-27	не течет
1 % модифицирующей добавки	1,06	28	41-42-42
3 % МФЛ	0,90	23	50-60-70
1 % РС	0,99	32	40-42-48

Таблица 4

Сравнительные данные (прирост в %) по влиянию предлагаемой модифицирующей добавки и модификатора МФЛ на основные технологические свойства формовочной смеси в интервале влажности 2,3-2,9%

Контролируемые параметры	Величина прироста, %	
	формовочная смесь с модифицирующей добавкой	формовочная смесь с МФЛ
Текучесть по ступенчатой пробе, %	22 ... 26	14 ... 26
Прочность при сжатии во влажном состоянии, кгс/см <sup>2</sup>	15 ... 28	13 ... 15
Прочность при разрыве во влажном состоянии, кгс/см <sup>2</sup>	21 ... 29	12 ... 25

Таблица 5

Влияние предлагаемой модифицирующей добавки и модификатора МФЛ на технологические свойства формовочной смеси при постоянной влажности

Контролируемые параметры	Формовочная смесь с модифицирующей добавкой	Формовочная смесь с МФЛ	Формовочная смесь без добавок
Влажность, %	2,85	2,9	2,9
Уплотняемость, %	62	64	67
Насыпной вес, г	115	95	93
Индекс формуемости, %	36	28	22
Текучесть по ступенчатой пробе, %	80	70	65
Прочность при сжатии во влажном состоянии, кгс/см <sup>2</sup>	1,15	1,02	0,90
Прочность при разрыве во влажном состоянии, кгс/см <sup>2</sup>	0,25	0,23	0,20
Осыпаемость, %	4	4	5

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы.

1. Выявлено наличие значительного разжижающего эффекта у предлагаемой модифицирующей добавки. Данный эффект превосходит действие МФЛ в несколько раз, не уступая, при этом, модификатору РГС и имея даже некоторое преимущество перед ним (при выдержке суспензии). Как и модификатор РГС, модифицирующая добавка не вызывает пенообразования во время приготовления суспензий, а при работе с ней отсутствует специфический сильный запах.

2. Из представленных результатов видно, что влияние предлагаемой модифицирующей добавки на основные технологические свойства формовочной смеси (табл. 4), включая свойства в неуплотненном состоянии при повышенной влажности (табл. 5), более выражено, по сравнению со смесью, содержащей модификатор МФЛ, а именно средний прирост (в процентах) составляет по текущесть по ступенчатой пробе - 24 (20 - смесь с МФЛ); прочности при сжатии во влажном состоянии - 22 (14 - смесь с МФЛ); прочности при разрыве во влажном состоянии - 25 (19 - смесь с МФЛ).

3. Модифицирующая добавка, как и МФЛ, обладает способностью к активации неактивированных бентонитов без добавления кальцинированной соды. При этом данная способность сильнее выражена у предлагаемой модифицирующей добавки.

4. Предлагаемая модифицирующая добавка, в отличие от модификатора МФЛ, не снижает максимальную прочность при сжатии во влажном состоянии, определяемую по технологической пробе (ГОСТ 28177-89), а также не оказывает отрицательного влияния на прочность в зоне конденсации влаги формовочной смеси на основе натриевых и активированных бентонитов.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Модифицирующая добавка для глинистых связующих, включающая натриевую соль сульфометилированного новолака, являющегося продуктом реакции конденсации фенольного сырья с формальдегидом, и воду, отличающаяся тем, что содержит натриевую соль трехкольчатого сульфометилированного новолака, представляющего собой продукт реакции конденсации двухатомного фенола пирокатехина с формальдегидом при соотношении реагентов 3:2, и дополнительно содержит полиэтиленгликоль при следующем соотношении компонентов, мас. %:

натриевая соль трёхкольчатого сульфометилированного новолака	35 - 45
полиэтиленгликоль	0,1 - 0,5
вода	остальное



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2