

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033864**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.12.03

(51) Int. Cl. **B22C 1/20** (2006.01)

(21) Номер заявки
201790567

(22) Дата подачи заявки
2015.09.10

(54) **ДВУХКОМПОНЕНТНАЯ СВЯЗУЮЩАЯ СИСТЕМА И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ,
СОДЕРЖАЩАЯ ЕЕ СМЕСЬ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ
И ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗДЕЛИЯ**

(31) **10 2014 218 148.8; 10 2015 201 614.5**

(56) **DE-A1-102012201971**

(32) **2014.09.10; 2015.01.30**

EP-A2-1057554

(33) **DE**

WO-A2-2012066145

(43) **2017.06.30**

WO-A2-2009130335

(86) **PCT/EP2015/070751**

(87) **WO 2016/038156 2016.03.17**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

ХЮТТЕНЕС-АЛЬБЕРТУС

ХЕМИШЕ ВЕРКЕ ГЕЗЕЛЛЬШАФТ

МИТ БЕШРЕНКТЕР ХАФТУНГ (DE)

(72) Изобретатель:

Ленцен Франк (DE)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Описаны двухкомпонентная связующая система, в частности, для применения в процессе PUR-cold-box, смесь для отверждения путем контакта с третичным амином, способ получения питателя, литейной формы или литейного стержня, а также получаемые этим способом питатели, литейные формы и литейные стержни и применение двухкомпонентной связующей системы согласно изобретению и смеси согласно изобретению для связывания формовочного материала или смеси формовочных материалов, в частности, в процессе PUR-cold-box.

033864

B1

033864

B1

Изобретение относится к двухкомпонентной связующей системе, в частности, для применения в процессе изготовления стержней и форм в холодных ящиках с образованием полиуретана (далее называемом также "процесс PUR-cold-box"), к смеси для отверждения путем контакта с третичным амином (причем термин "третичный амин" в рамках настоящей заявки включает также смеси двух или более третичных аминов), к способу получения питателя, литейной формы или литейного стержня, а также к получаемым этим способом питателям, литейным формам и литейным стержням и к применению двухкомпонентной связующей системы согласно изобретению или смеси согласно изобретению для связывания формовочного материала или смеси формовочных материалов, в частности, в процессе PUR-cold-box.

При получении питателей, литейных форм и литейных стержней для связывания формовочного материала часто используют отверждающиеся с образованием полиуретана двухкомпонентные связующие системы холодного отверждения. Эти связующие системы состоят из двух компонентов: полиола (обычно растворенного в растворителе) по меньшей мере с двумя ОН-группами на молекулу (полиольный компонент) и полиизоцианата (растворенного в растворителе или не содержащего растворителя) по меньшей мере с двумя изоцианатными группами на молекулу (полиизоцианатный компонент). Оба компонента, которые для получения формовочной смеси добавляются в формовочный материал по отдельности, реагируют в формируемой формовочной смеси по реакции полиприсоединения с образованием отвержденного полиуретанового связующего. При этом отверждение осуществляют в присутствии катализаторов со свойствами оснований, предпочтительно в форме третичных аминов, которые после формования формовочной смеси вводятся газом-носителем в формовочный инструмент.

Полиольный компонент чаще всего представляет собой растворенную в растворителе фенольную смолу, т.е. продукт конденсации одного или нескольких (при необходимости замещенных) фенолов с одним или несколькими альдегидами (в частности, формальдегидом). Поэтому полиольный компонент будет далее называться фенольно-смоляным компонентом. Обычно фенольно-смоляной компонент находится в виде раствора с концентрацией фенольной смолы в интервале от 50 до 70% в расчете на полный вес фенольно-смоляного компонента.

В качестве полиизоцианатного компонента используется полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами на молекулу в нерастворенной форме или растворенный в растворителе. Предпочтительными являются ароматические полиизоцианаты. В случае полиизоцианатного компонента в виде раствора концентрация полиизоцианата обычно превышает 70% от полного веса полиизоцианатного компонента.

Для получения питателей, литейных стержней и литейных форм способом отверждения в холодных ящиках с образованием полиуретана (называется также "Urethan-Cold-Box-Process") сначала готовят формовочную смесь, смешивая гранулированный формовочный материал с обоими компонентами вышеописанной двухкомпонентной связующей системы. При этом количественные соотношения между этими двумя компонентами двухкомпонентной связующей системы предпочтительно устанавливать так, чтобы получить почти стехиометрическое отношение или избыток NCO-групп относительно числа ОН-групп. В настоящее время обычные двухкомпонентные связующие системы в типичном случае имеют избыток NCO-групп до 20% в расчете на число ОН-групп. Полное количество связующего (с учетом растворителя и добавок, при необходимости имеющихся в компонентах связующего) в литейных стержнях и литейных формах обычно составляет примерно 1-2% от веса используемого формовочного материала, а в питателях обычно примерно 5-18% в расчете на другие компоненты массы для питателя.

Затем формовочную смесь формируют. После этого осуществляют кратковременную газацию третичным амином (причем термин "третичный амин" в рамках настоящей заявки охватывает также смеси двух или более третичных аминов) как катализатором отверждения сформованной формовочной смеси. Необходимое количество катализатора в виде третичного амина лежит в интервале от 0,035 до 0,11% в расчете на вес используемого формовочного материала. Количество катализатора в виде третичного амина типично составляет в пересчете на вес связующего от 3 до 15% в зависимости от типа используемого третичного амина. Затем питатель, литейный стержень или литейную форму можно извлечь из формовочного инструмента и применять для литья металлов, например для отливки двигателей.

Питатели, литейные стержни или литейные формы уже при газации приобретают измеримую прочность (называемую начальной, или ранней, прочностью), которая по окончании газации медленно повышается до конечных значений прочности. На практике желательна максимально высокая начальная прочность, чтобы питатели, литейные стержни или литейные формы можно было извлекать из формовочного инструмента как можно раньше после газации, чтобы формовочный инструмент снова стал доступным для нового рабочего цикла.

Вышеописанные двухкомпонентные связующие системы, отверждающиеся на холоде с образованием полиуретана, применяются также в ХТС-процессе получения полиуретана (процесс изготовления стержней и форм для литья из сыпучих самотвердеющих смесей). В этом случае отверждение происходит под действием жидкого катализатора в виде раствора третичного амина, который добавляют в формовочную смесь.

Двухкомпонентные связующие системы для применения в процессе PUR-cold-box описаны, например, в патентах US 3409579, US 4546124, DE 10/2004057671, EP 0771599, EP 1057554 и DE

10/2010051567. Двухкомпонентная связующая система для применения в ХТС-процессе с образованием полиуретана описана, например, в US 5101001.

Из экономических и экологических соображений требуется снизить выбросы, возникающие в литейных цехах. В ходе литья полиуретановое связующее, образовавшееся в процессе PUR-cold-box, частично или полностью сгорает и подвергается крекингу и образует токсичные и/или сильно пахнущие выделения. Полиуретановые связующие обычно образованы из двух компонентов, которые вследствие их химической структуры выделяют ароматические углеводороды из группы, состоящей из бензола, толуола и ксилола (ароматическая фракция БТК). Поэтому доля опасных для здоровья ароматических соединений БТК в выделениях из питателей, литейных форм и литейных стержней, которые были получены способом PUR-cold-box, относительно высока.

Значительного снижения выбросов в процессе PUR-cold-box можно достичь путем уменьшения содержания связующего в формовочной смеси. Меньшее содержание связующего в формовочной смеси выгодно также тем, что снижается необходимое для отверждения количество третичного амина (причем термин "третичный амин" в рамках настоящей заявки охватывает также смеси двух или более третичных аминов) и, тем самым, интенсивность запаха. Воздействие запахов, обусловленное использованием третичных аминов в процессе PUR-cold-box, возникает также при хранении литейных форм, литейных стержней и питателей, полученных в процессе PUR-cold-box, так как третичный амин, поглощенный в процессе PUR-cold-box, со временем выделяется.

Меньшее содержание в формовочной смеси полиуретанового связующего выгодно, кроме того, тем, что уменьшается содержание азота в формовочной смеси. Вследствие тепловой нагрузки при отливке из азотсодержащего связующего образуются гетероциклические соединения азота, как, например, 3-метил-1Н-инданол, который имеет сильный запах. Кроме того, присутствие азотсодержащих соединений может привести к дефектам литья (азотные дефекты), как например, точечные проколы или трещины в форме запятой. Разумеется, прочность получаемых из формовочной смеси питателей, литейных стержней и литейных форм не должна ухудшаться из-за уменьшения содержания связующего в этой смеси.

Поэтому задачей настоящего изобретения является разработка двухкомпонентной связующей системы, в частности, для применения в процессе PUR-cold-box, которая способна придавать питателям, литейным формам и литейным стержням достаточную прочность при низком содержании связующего и при добавке малого количества третичных аминов, чтобы ограничить выделения, в частности ароматической фракции БТК, и интенсивность запаха.

Эта задача решена посредством двухкомпонентной связующей системы, в частности, для применения в процессах PUR-cold-box, состоящей из фенольно-смоляного компонента (i) и отделенного от него полиизоцианатного компонента (ii), причем (i) фенольно-смоляной компонент содержит

орто-конденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или свободными метилольными группами, а также

растворитель, содержащий компоненты:

(a) одно или несколько соединений из группы алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров; и

(b) одно или несколько соединений из группы сложных диалкиловых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот,

и при необходимости одну или несколько добавок, а

(ii) полиизоцианатный компонент содержит полиизоцианат с по меньшей мере двумя изоцианатными группами на молекулу, а также, факультативно, растворитель и, при необходимости, одну или несколько добавок,

причем в полиизоцианатном компоненте (ii) весовая доля полиизоцианата составляет 90% или больше, предпочтительно 92% или больше, более предпочтительно 95% или больше, особенно предпочтительно 98% или больше, от полного веса полиизоцианатного компонента (ii), и

причем отношение веса полиизоцианата в полиизоцианатном компоненте (ii) к весу орто-конденсированного фенольного резола с этерифицированными и/или свободными метилольными группами в фенольно-смоляном компоненте (i) меньше 1,1, предпочтительно меньше 1,0 и больше или равно 0,5.

Согласно изобретению отношение веса полиизоцианата в полиизоцианатном компоненте (ii) к весу орто-конденсированного фенольного резола с этерифицированными и/или свободными метилольными группами в фенольно-смоляном компоненте (i) меньше 1,1 и больше или равно 0,5. Предпочтительно, отношение веса полиизоцианата в полиизоцианатном компоненте (ii) к весу орто-конденсированного фенольного резола с этерифицированными и/или свободными метилольными группами в фенольно-смоляном компоненте (i) меньше 1,0 и больше или равно 0,5.

Вес орто-конденсированного фенольного резола с этерифицированными и/или свободными метилольными группами фенольно-смоляном компоненте указан в расчете на суммарный вес

фенольной смолы с этерифицированными метилольными группами,

фенольной смолы со свободными метилольными группами и

фенольной смолы со свободными и этерифицированными метилольными группами в фенольно-смоляном компоненте.

В двухкомпонентной связующей системе согласно изобретению число изоцианатных групп поли-

изоцианата в полиизоцианатном компоненте (ii) предпочтительно меньше 80%, предпочтительно составляет от 70 до 78% от числа свободных гидроксильных групп орто-конденсированного фенольного резола в фенольно-смоляном компоненте (i).

Неожиданно обнаружилось, что двухкомпонентная связующая система с описанным выше составом способна в процессе PUR-cold-box придавать получаемым питателям, литейным формам и литейным стержням высокую прочность при низком содержании связующего и добавке малого количества третичного амина. Благодаря малым количествам связующего и третичного амина ограничены выделения, в частности ароматической фракции БТК, и снижается интенсивность запаха. Вследствие меньшего по сравнению с уровнем техники отношения веса полиизоцианата в полиизоцианатном компоненте (ii) к весу ортоконденсированного фенольного резола (с этерифицированными и/или свободными метилольными группами) в фенольно-смоляном компоненте (i) снижено содержание азота в связующем. Это приводит, наряду с низким содержанием связующего в питателях, литейных формах и литейных стержнях согласно изобретению, к ограничению выделений пахнущих азотсодержащих соединений в процессе отливки, а также к снижению риска образования дефектов литья, обусловленных азотом, как, например, точечные проколы или трещины в форме заплата.

С особенно предпочтительными согласно изобретению двухкомпонентными связующими системами можно даже достичь сверхпропорционального снижения по сравнению с обычными двухкомпонентными связующими системами для процесса PUR-cold-box, количества третичного амина, требующегося для достижения определенной прочности. Сверхпропорциональное относительно уменьшения содержания связующего в формовочной смеси уменьшение необходимого количества третичного амина соответствует более высокой реакционной способности двухкомпонентной связующей системы по изобретению.

В двухкомпонентной связующей системе согласно изобретению, в частности, для применения в процессе PUR-cold-box, фенольно-смоляной компонент (i) и полиизоцианатный компонент (ii) отделены друг от друга, т.е. находятся в отдельных резервуарах, так как вышеописанная реакция присоединения (образование полиуретана) между резолом фенольно-смоляного компонента (i) и полиизоцианатом в полиизоцианатном компоненте (ii) должна начаться только тогда, когда оба компонента будут смешаны для получения формовочной смеси с формовочным материалом или смесью нескольких формовочных материалов и будет образована указанная формовочная смесь.

Фенольно-смоляной компонент (i) в двухкомпонентной связующей системе согласно изобретению содержит фенольную смолу в форме ортоконденсированного фенольного резола. "Ортоконденсированный фенольный резол" означает фенольную смолу, молекулы которой содержат (a) ароматические кольца из фенольных мономеров, соединенные метиленэфирными мостиками в орто-положении, и (b) концевые метилольные группы, находящиеся в орто-положении. При этом термин "фенольный мономер" охватывает как незамещенный фенол, так и замещенные фенолы, например крезолы. Термин "орто-положение" означает орто-положение по отношению к гидроксильной группе фенола. При этом не исключается, что в молекулах ортоконденсированных фенольных резолов, используемых согласно изобретению, содержатся также ароматические кольца, связанные метиленовыми группами (наряду с ароматическими кольцами, связанными метиленэфирными мостиками (a)) и/или концевые атомы водорода в орто-положении (наряду с концевыми метилольными группами в орто-положении (b)). При этом в молекулах орто-конденсированных фенольных резолов, использующихся согласно изобретению, отношение метиленэфирных мостиков к метиленовым мостикам составляет по меньшей мере 1, а отношение концевых метилольных групп в орто-положении к концевым атомам водорода в орто-положении также составляет по меньшей мере 1. Такие фенольные смолы называют также бензилэфирными смолами. Их можно получить поликонденсацией формальдегида (при необходимости в форме параформальдегида) и фенолов в мольном отношении от более 1:1 до 2:1, предпочтительно от 1,23:1 до 1,5:1, катализируемой двухвалентными ионами металлов (предпочтительно Zn^{2+}) в слабокислой среде.

Термин "ортоконденсированный фенольный резол" (по-английски: ortho-condensed phenolic resole) включает в соответствии с обычными профессиональными представлениями, соединения, какие описаны в учебнике "Phenolic Resins: A century of progress" (под ред. L. Pilato, изд-во: Springer, 2010), в частности, на стр. 477 посредством рис. 18.22. Равным образом, этот термин охватывает указанные в инструкции VDG (Немецкое общество металлургов) R305 "Urethan-Cold-Box-Verfahren" (февраль 1998) в п. 3.1.1 "Бензилэфирные смолы (ортофенольные резолы)". Кроме того, этот термин включает также "фенольные смолы бензилэфирного типа", описанные в патенте EP 1057554 B1, сравни, в частности, абзацы [0004]-[0006].

Использующиеся согласно изобретению ортоконденсированные фенольные резолы в фенольно-смоляном компоненте (i) содержат свободные метилольные группы $-CH_2OH$ и/или этерифицированные метилольные группы $-CH_2OR$. В этерифицированной метилольной группе атом водорода, который в свободной метилольной группе $-CH_2OH$ соединен с атомом кислорода, заменен остатком R. При этом в первом предпочтительном варианте R представляет собой алкильный остаток, т.е. группы $-CH_2OR$ являются алкоксиметиленовыми группами. При этом предпочтительны алкильные остатки с 1-4 атомами углерода, предпочтительно из группы, состоящей из метила, этила, пропила, н-бутила, изобутила и трет-бутила.

В следующем предпочтительном альтернативном варианте остаток R в этерифицированной мети-

лольной группе ортоконденсированного фенольного резола имеет структуру



где R1 выбран из группы, состоящей из водорода и этила,

R2 означает остаток, образованный из ортоконденсированного фенольного резола, описанного выше,

тип означают целые числа из группы, состоящей из 0, 1, 2 и 3, и $m+n=3$. В этом случае ортоконденсированный фенольный резол в фенольно-смоляном компоненте содержит (i) модифицированный резол, содержащий звенья, образованные из вышеописанного ортоконденсированного фенольного резола, которые замещены и/или соединены через сложный эфир ортокремниевой кислоты. Такие смолы можно получить реакцией свободных гидроксильных групп (т.е. гидроксильных групп неэтерифицированных метилольных групп) ортоконденсированного фенольного резола с одним или несколькими сложными эфирами ортокремниевой кислоты. Такие модифицированные резолы и их получение описаны, в частности, в патентной заявке WO 2009/130335.

Фенольно-смоляной компонент (i) предпочтительно содержит ортоконденсированный фенольный резол со свободными метилольными группами, а также растворитель и, при необходимости, одну или несколько добавок.

В ортоконденсированном фенольном резоле фенольно-смоляного компонента (i) отношение свободных метилольных групп к этерифицированным метилольным группам предпочтительно больше 1, предпочтительно больше 2, более предпочтительно больше 4 и особенно предпочтительно больше 10. Предпочтительно, чтобы в ортоконденсированном фенольном резоле фенольно-смоляного компонента (i) не содержалось этерифицированных метилольных групп.

Традиционно в двухкомпонентных связующих системах для применения в процессе PUR-cold-box предпочтительно используются фенольные смолы с этерифицированными метилольными группами в виде алкоксиметиленовых групп $-\text{CH}_2-\text{OR}$, в частности с R=этокси или метокси, как описано в US 4546124, так как они придают литейным стержням и литейным формам особенно высокую прочность. На практике предпочтительно применять фенольные смолы с этерифицированными метилольными группами, так как они имеют высокую растворимость в неполярных растворителях, как, например, тетраэтилсиликат. Однако неожиданно было найдено, что целей настоящего изобретения достичь легче, если использовать ортоконденсированный фенольный резол, который преимущественно или даже исключительно содержит свободные метилольные группы (какие указаны выше).

Доля ортоконденсированного фенольного резола в фенольно-смоляном компоненте (i) предпочтительно составляет от 30 до 50 вес.%, предпочтительно от 40 до 45 вес.% от полного веса фенольно-смоляного компонента.

Полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами на молекулу, содержащийся в полиизоцианатном компоненте (ii) двухкомпонентной связующей системы по изобретению, предпочтительно выбран из группы, состоящей из дифенилметандиизоцианата (метилен-бис(фенилизоцианат), MDI), полиметилен-полифенил-изоцианатов (полимерный MDI) и их смесей. Полимерный MDI при необходимости содержит молекулы более чем с двумя изоцианатными группами на молекулу.

В качестве полиизоцианата для полиизоцианатного компонента (ii) можно также использовать изоцианатные соединения по меньшей мере с двумя изоцианатными группами на молекулу, которые также содержат по меньшей мере одну карбодиимидную группу на молекулу. Такие изоцианатные соединения называют также модифицированные карбодиимидом изоцианатными соединениями, они описаны, в частности, в заявке DE 10/2010051567 A1.

В альтернативном предпочтительном варианте полиизоцианатный компонент (ii) двухкомпонентной связующей системы согласно изобретению не содержит полиизоцианата в виде изоцианатного соединения по меньшей мере с двумя изоцианатными группами на молекулу, которое дополнительно содержит по меньшей мере одну карбодиимидную группу на молекулу.

Фенольно-смоляной компонент (i) двухкомпонентной связующей системы согласно изобретению содержит растворитель, в котором растворен вышеописанный ортоконденсированный фенольный резол. Полиизоцианатный компонент (ii) двухкомпонентной связующей системы по изобретению содержит растворитель, в котором растворен вышеописанный полиизоцианат с по меньшей мере двумя изоцианатными группами на молекулу, или не содержит растворителей, так что полиизоцианат, содержащийся в полиизоцианатном компоненте (ii), не находится в форме раствора.

Согласно изобретению растворитель в фенольно-смоляном компоненте (i) содержит:

- (a) одно или несколько соединений из группы алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров и
- (b) одно или несколько соединений из группы сложных диалкиловых эфиров $\text{C}_4\text{-C}_6$ -дикарбоновых кислот.

В результате собственных исследований авторов заявки было установлено, что двухкомпонентная связующая система, состоящая из фенольно-смоляного компонента (i) и отделенного от него полиизоцианатного компонента (ii), в которой:

- (i) фенольно-смоляной компонент содержит ортоконденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или свободными метилольными

группами, а также

описанный выше растворитель,
при необходимости, одну или несколько добавок, а
(ii) полиизоцианатный компонент содержит

полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами на молекулу,
а также, факультативно, растворитель и

при необходимости, одну или несколько добавок,

причем в полиизоцианатном компоненте (ii) весовая доля полиизоцианата составляет 90% или больше, предпочтительно 92% или больше, более предпочтительно 95% или больше, особенно предпочтительно 98% или больше от полного веса полиизоцианатного компонента (ii),

и причем отношение веса полиизоцианата в полиизоцианатном компоненте (ii) к весу ортоконденсированного фенольного резолса с этерифицированными и/или свободными метилольными группами в фенольно-смоляном компоненте (i) меньше 1,1, предпочтительно меньше 1,0 и больше или равно 0,5, способна придавать питателям, литейным формам и литейным стержням достаточную прочность при низком содержании связующего и добавке малого количества третичного амина, чтобы ограничить выделение, в частности, ароматической фракции БТК, и снизить интенсивность запаха.

Предпочтительно в фенольно-смоляном компоненте (i) двухкомпонентной связующей системы по изобретению

полный вес (a) соединений из группы алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров составляет 1 до 50 вес.%, предпочтительно от 5 до 45 вес.%, более предпочтительно от 10 до 40 вес.%, особенно предпочтительно от 15 до 35 вес.% и/или

полный вес (b) соединений из группы сложных диалкиловых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот составляет от 5 до 35 вес.%, предпочтительно от 10 до 30 вес.%, особенно предпочтительно от 15 до 25 вес.% от полного веса фенольно-смоляного компонента (i).

Предпочтительно в фенольно-смоляном компоненте (i) двухкомпонентной связующей системы по изобретению

полный вес (a) соединений из группы алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров составляет от 1 до 50 вес.%, предпочтительно 5 до 45 вес.%, более предпочтительно 10 до 40 вес.%, особенно предпочтительно 15 до 35 вес.% и

полный вес (b) соединений из группы сложных диалкиловых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот составляет от 5 до 35 вес.%, предпочтительно от 10 до 30 вес.%, особенно предпочтительно от 15 до 25 вес.% от полного веса фенольно-смоляного компонента (i).

В качестве алкилсиликата (a) предпочтителен тетраэтилсиликат (TES), особенно предпочтителен тетраэтилортосиликат (TEOS). Диалкиловые эфиры C₄-C₆-дикарбоновых кислот предпочтительно представляют собой диметилвые эфиры C₄-C₆-дикарбоновых кислот.

Предпочтительной является двухкомпонентная связующая система согласно изобретению, в которой растворитель в фенольно-смоляном компоненте (i) содержит

тетраэтилсиликат, особенно предпочтительно тетраэтилортосиликат (TEOS), в качестве компонента (a) и/или

один или несколько диметилвых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот в качестве компонента (b).

Особенно предпочтительна двухкомпонентная связующая система согласно изобретению, в которой растворитель в фенольно-смоляном компоненте (i) содержит

тетраэтилсиликат, особенно предпочтительно тетраэтилортосиликат (TEOS), в качестве компонента (a) и

один или несколько диметилвых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот в качестве компонента (b).

Предпочтительна также двухкомпонентная связующая система согласно изобретению, в которой растворитель в фенольно-смоляном компоненте (i) наряду с

(a) одним или несколькими соединениями из группы алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров и

(b) одним или несколькими соединениями из группы сложных диалкиловых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот содержит одно или несколько соединений, выбранных из группы, состоящей из

(c) сложных алкиловых эфиров жирных кислот, предпочтительно метиловых эфиров жирных кислот, предпочтительно метиловых эфиров растительного масла, предпочтительно метиловых эфиров рапсового масла,

(d) сложных эфиров таллового масла,

(e) алкиленкарбонатов, предпочтительно пропиленкарбоната,

(f) циклоалканов,

(g) циклических формалей, как, например, 1,3-бутандиолформаль, 1,4-бутандиолформаль, глицеринформаль и 5-этил-5-гидроксиметил-1,3-диоксан,

(h) одного или нескольких веществ из группы, состоящей из масла из скорлупы орехов кешью, компонентов масла из скорлупы орехов кешью и производных масла из скорлупы орехов кешью, в частности кардол, карданол, а также из производных и олигомеров этих соединений, какие описаны в DE

10/2006037288,

(i) замещенных бензолов и нафталинов.

Растворитель в фенольно-смоляном компоненте (i) предпочтительно содержит:

(a) одно или несколько соединений из группы алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров,

(b) одно или несколько соединений из группы сложных диалкиловых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот и

(c) сложный алкиловый эфир жирной кислоты, предпочтительно метиловый эфир жирной кислоты, предпочтительно метиловый эфир растительного масла, предпочтительно метиловый эфир рапсового масла.

Предпочтительно в фенольно-смоляном компоненте (i) двухкомпонентной связующей системы по изобретению

полный вес (a) соединений из группы алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров составляет от 5 до 40 вес.%, предпочтительно от 10 до 35 вес.%, особенно предпочтительно от 15 до 30 вес.%, и/или

полный вес (b) соединений из группы сложных диалкиловых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот составляет от 5 до 35 вес.%, предпочтительно от 10 до 30 вес.%, особенно предпочтительно от 15 до 25 вес.%, и/или

полный вес (c) сложных алкиловых эфиров жирных кислот составляет от 1 до 30 вес.%, предпочтительно от 5 до 25 вес.% и особенно предпочтительно от 10 до 20 вес.% от полного веса фенольно-смоляного компонента (i).

Предпочтительно в фенольно-смоляном компоненте (i) двухкомпонентной связующей системы по изобретению

полный вес (a) соединений из группы алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров составляет от 5 до 40 вес.%, предпочтительно от 10 до 35 вес.%, особенно предпочтительно от 15 до 30 вес.%,

полный вес (b) соединений из группы сложных диалкиловых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот составляет от 5 до 35 вес.%, предпочтительно от 10 до 30 вес.%, особенно предпочтительно от 15 до 25 вес.% от полного веса фенольно-смоляного компонента (i) и

полный вес (c) сложных алкиловых эфиров жирных кислот составляет от 1 до 30 вес.%, предпочтительно от 5 до 25 вес.% и особенно предпочтительно от 10 до 20 вес.% от полного веса фенольно-смоляного компонента (i). Особенно предпочтительно растворитель в фенольно-смоляном компоненте (i) содержит

тетраэтилсиликат, особенно предпочтительно тетраэтилортосиликат (TEOS), в качестве компонента (a),

один или несколько диметилвых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот в качестве компонента (b) и метиловый эфир рапсового масла в качестве компонента (c).

Предпочтительно растворитель в полиизоцианатном компоненте (ii) содержит одно или несколько соединений, выбранных из группы, состоящей из

сложных алкиловых эфиров жирных кислот, предпочтительно метиловых эфиров жирных кислот, предпочтительно метиловых эфиров растительного масла, предпочтительно метиловых эфиров рапсового масла,

сложных эфиров таллового масла,

алкилсиликатов, алкилсиликатных олигомеров и их смесей, предпочтительно тетраэтилсиликата (TES), предпочтительно тетраэтилортосиликата (TEOS),

алкиленкарбонатов, предпочтительно пропиленкарбоната,

циклоалканов,

замещенных бензолов и нафталинов,

циклических формалей, как, например, 1,3-бутандиолформаль, 1,4-бутандиолформаль, глицеринформаль и 5-этил-5-гидроксиметил-1,3-диоксан,

диалкиловых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот, предпочтительно диметилвых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот.

Предпочтительно растворитель в полиизоцианатном компоненте (ii) содержит одно или несколько соединений, выбранных из группы алкиленкарбонатов, особенно предпочтительно он содержит пропиленкарбонат. Особенно предпочтительно растворитель в полиизоцианатном компоненте (ii) состоит из одного или нескольких алкиленкарбонатов, в частности пропиленкарбоната. В высшей степени предпочтительно растворитель в полиизоцианатном компоненте (ii) состоит из пропиленкарбоната.

Как указано выше, целью настоящего изобретения является снизить содержание ароматических соединений в формовочных смесях, в частности, для применения в процессе PUR-cold-box, чтобы уменьшить выделение ароматических соединений (ароматической фракции БТК). Поэтому предпочтительно, чтобы растворитель в фенольно-смоляном компоненте не содержал ароматических соединений, и/или чтобы растворитель в полиизоцианатном компоненте не содержал ароматических соединений. Поэтому названные выше в качестве растворителей замещенные бензолы и нафталины, а также вещества из группы, состоящей из масла из скорлупы орехов кешью, компонентов масла из скорлупы орехов кешью и производных масла из скорлупы орехов кешью, не являются предпочтительными согласно изобретению.

Однако что касается веществ из группы, состоящей из масла из скорлупы орехов кешью, компонентов масла из скорлупы орехов кешью и производных масла из скорлупы орехов кешью, выгода от того, что они получены из воспроизводимого сырья, перевешивает этот недостаток.

Предпочтительно, чтобы растворитель фенольно-смоляного компонента (i) и растворитель полиизоцианатного компонента (ii) не содержали ароматических соединений.

Растворитель, присутствующий в полиизоцианатном компоненте (ii) в низком содержании (10% или меньше, предпочтительно 8% или меньше, более предпочтительно 5% или меньше, особенно предпочтительно 2% или меньше от полного веса полиизоцианатного компонента), служит главным образом для защиты полиизоцианата от влаги. Предпочтительно полиизоцианатный компонент (ii) двухкомпонентной связующей системы по изобретению содержит лишь такое количество растворителя, которое необходимо для надежной защиты полиизоцианата от влаги.

Предпочтительной является двухкомпонентная связующая система согласно изобретению, в частности, для применения с процессе PUR-cold-box, в которой фенольно-смоляной компонент (i) и/или полиизоцианатный компонент (ii) в качестве добавки содержит одно или несколько веществ, выбранных из группы, состоящей из

силанов, например аминсиланов, эпокисиланов, меркаптосиланов и уреидосиланов, хлорангидридов кислоты, например фосфорилхлорида, фталоилхлорида и бензолфосфорокси-хлорида,

фтористоводородной кислоты,

смеси добавок, получаемой в результате реакции маточной смеси, состоящей из

(av) 1,0-50,0 вес.% метансульфоновой кислоты,

(bv) одного или нескольких сложных эфиров одной или нескольких кислот, содержащих фосфор и кислород, причем суммарное количество указанных эфиров составляет от 5,0 до 90,0 вес.%, и

(cv) одного или нескольких силанов, выбранных из группы, состоящей из аминсиланов, эпокисиланов, меркаптосиланов и уреидосиланов, причем суммарное количество указанных силанов составляет от 5,0 до 90,0 вес.%,

причем весовые процентные доли указаны в расчете на суммарное количество компонентов (av), (bv) и (cv) в маточной смеси.

В одном предпочтительном варианте для последней указанной добавки справедливо, чтобы доля воды составляла максимум 0,1 вес.%, причем весовых процентные доли рассчитаны на суммарное количество компонентов (av), (bv) и (cv) в маточной смеси.

Эти добавки служат в основном для того, чтобы повысить срок, в течение которого формовочную смесь, смешанную с обоими компонентами связующего, можно хранить перед дальнейшей переработкой в литейные формы или литейные стержни, несмотря на высокую реакционную способность связующей системы ("срок хранения в песке"). Это обеспечивается благодаря добавкам, которые ингибируют образование полиуретана. Большие времена хранения в песке необходимо, чтобы подготовленная загрузка формовочной смеси не стала непригодной для использования раньше времени. Вышеназванные добавки называют также английским термином Bench Life Extender, специалисту они известны. При этом обычно применяются главным образом хлорангидриды кислоты из группы, состоящей из фосфорилхлорида POCl_3 (CAS 10025-87-3), о-фталоилхлорида (1,2-бензолдикарбонилхлорид, CAS 88-95-9) и бензолфосфороксидхлорида (CAS 842-72-6). Предпочтительно добавка, продлевающая срок хранения в песке, представляет собой смесь добавок, получаемая реакцией маточной смеси вышеуказанных компонентов (av), (bv) и (cv), как описано в патентной заявке WO 2013/117256. Ингибирующие добавки обычно добавляют в полиизоцианатный компонент (ii) двухкомпонентной связующей системы по изобретению. Их концентрация обычно составляет от 0,01 до 2% от полного веса полиизоцианатного компонента (ii).

Другие функции добавок, возможно содержащихся в фенольно-смоляном компоненте (i) и/или в полиизоцианатном компоненте (ii) двухкомпонентной связующей системы по изобретению, заключаются в облегчении извлечения отвержденных питателей, литейных стержней и литейных форм из формовочного инструмента, а также в повышении стабильности при хранении, в частности, влагостойкости, полученных питателей, литейных стержней и литейных форм.

При этом специалист на основе своих профессиональных знаний должен выбрать добавки так, чтобы они были совместимы со всеми компонентами двухкомпонентной связующей системы. Так, например, специалист не будет использовать в двухкомпонентных связующих, в которых растворитель в фенольно-смоляном компоненте (i), и/или растворитель в полиизоцианатном компоненте (ii) содержит алкилсиликат, фтористоводородную кислоту в качестве добавки.

Следующим объектом настоящего изобретения является смесь для отверждения путем контакта с третичным амином. Эта смесь по изобретению:

(A) может быть получена путем смешения компонентов вышеописанной двухкомпонентной связующей системы по изобретению, и/или

(B) содержит

ортоконденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или свободными метилольными группами,

полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами на молекулу, растворитель, содержащий компоненты:

(a) одно или несколько соединений из группы алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров и

(b) одно или несколько соединений из группы сложных диалкиловых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот,

а также, при необходимости, одну или несколько добавок, причем в смеси отношение веса полиизоцианата к весу ортоконденсированного фенольного резолла с этерифицированными и/или свободными метилольными группами составляет менее 1,1, предпочтительно менее 1,0 и больше или равно 0,5.

Такая смесь согласно изобретению подходит для применения для связывания формовочного материала или смеси формовочных материалов в процессе PUR-cold-box (см. ниже). Смесь по изобретению, в частности в ее предпочтительных вариантах осуществления, отличается тем, что она придает питателям, литейным формам и литейным стержням, полученным способом PUR-cold-box, достаточную прочность при низком содержании связующего и добавке малого количества третичного амина. Благодаря низким количествам связующего и третичного амина ограничены выделения, в частности, ароматической фракции БТК, и снижена интенсивность запаха. Вследствие меньшего по сравнению с уровнем техники отношения веса полиизоцианата в полиизоцианатном компоненте (ii) к весу ортоконденсированного фенольного резолла с этерифицированными и/или свободными метилольными группами в фенольно-смоляном компоненте (i) снижается содержание азота в связующем. Это наряду с низким содержанием связующего в питателях, литейных формах и литейных стержнях согласно изобретению приводит к ограничению выделений сильно пахнущих азотсодержащих соединений во время отливки, а также снижает опасность образования обусловленных азотом дефектов литья, как, например, точечные проколы или трещины в форме запятой.

Вариант (А) вышеописанной смеси согласно изобретению предпочтительно получают смешением компонентов одной из вышеописанных предпочтительных двухкомпонентных связующих систем по изобретению.

Для варианта (В) вышеописанной смеси согласно изобретению справедливо сказанное выше относительно предпочтительно используемых ортоконденсированных фенольных резолов, полиизоцианатов, растворителей, добавок и соотношений между составляющими смеси.

Предпочтительна смесь по изобретению, которая

(А) может быть получена путем смешения компонентов вышеописанной двухкомпонентной связующей системы по изобретению, и

(В) содержит

ортоконденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или свободными метилольными группами,

полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами на молекулу,

растворитель, содержащий компоненты:

(a) одно или несколько соединений из группы алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров, и

(b) одно или несколько соединений из группы сложных диалкиловых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот,

а также, при необходимости, одну или несколько добавок, причем в смеси отношение веса полиизоцианата к весу ортоконденсированного фенольного резолла с этерифицированными и/или свободными метилольными группами составляет менее 1,1, предпочтительно менее 1,0 и больше или равно 0,5.

Следующим объектом настоящего изобретения является определенная выше смесь, которая дополнительно содержит формовочный материал или смесь нескольких формовочных материалов, причем отношение полного веса формовочных материалов к полному весу остальных компонентов смеси лежит в интервале от 100:2 до 100:0,4, предпочтительно от 100:1,5 до 100:0,6. Остальные компоненты смеси включают в себя все компоненты смеси, не являющиеся формовочными материалами, в частности, все компоненты двухкомпонентного связующего согласно изобретению, т.е. ортоконденсированный фенольный резол, полиизоцианат, растворитель и при необходимости описанные выше добавки. Такая смесь по изобретению применима в качестве формовочной смеси для получения литейной формы или литейного стержня способом PUR-cold-box. Эта смесь по изобретению отличается, в частности, в ее предпочтительных вариантах осуществления, тем, что полученные литейные формы и литейные стержни при низком содержании связующего и при малом количестве третичного амина имеют достаточную прочность. Благодаря низким количествам связующего и третичного амина ограничены выделения, в частности, ароматической фракции БТК, и снижена интенсивность запаха. Вследствие меньшего по сравнению с уровнем техники отношения веса полиизоцианата в полиизоцианатном компоненте (ii) к весу орто-конденсированного фенольного резолла с этерифицированными и/или свободными метилольными группами в фенольно-смоляном компоненте (i) снижается содержание азота в связующем. Это наряду с низким содержанием связующего в питателях, литейных формах и литейных стержнях согласно изобретению приводит к ограничению выделений сильно пахнущих азотсодержащих соединений во время отливки, а также снижает опасность образования обусловленных азотом дефектов литья, как, например, точечные проколы или трещины в форме запятой.

В качестве формовочных материалов годятся все обычно используемые для получения питателей, литейных форм и литейных стержней формовочные материалы, например кварцевый песок и специальные пески. Термин "специальный песок" охватывает природные минеральные пески, а также продукты спекания и плавления, которые получают в гранулированной форме или переводят в гранулированную форму посредством процессов дробления, размола и просеивания, или неорганические минеральные пески, полученные другими физико-химическими способами, которые могут применяться в качестве формовочных материалов с обычными в литейном производстве связующими для производства питателей, стержней и форм. Специальные пески включают в себя, наряду с иными

алюмосиликаты в форме природных минералов или смесей минералов, как песок J (состоящий из кварца и полевого шпата) и керфалит KF, алюмосиликаты в форме технической спекшейся керамики, например, шамот и CERABEADS, природные тяжелые минералы, как песок R, хромитовый песок и цирконовый песок, техническая оксидная керамика, как песок M и бокситовый песок, а также техническая неоксидная керамика, как карбид кремния.

Формовочная смесь по изобретению, подходящая для получения питателя способом PUR-cold-box, т.е. масса для питателя согласно изобретению содержит:

(i) смесь по изобретению, которая:

(A) может быть получена путем смешения компонентов описанной выше двухкомпонентной связующей системы по изобретению, или

(B) содержит

ортоконденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или свободными метилольными группами,

полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами на молекулу,

растворитель, содержащий компоненты:

(a) одно или несколько соединений из группы алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров и

(b) одно или несколько соединений из группы сложных диалкиловых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот,

а также, при необходимости, одну или несколько добавок, какие определены выше,

причем в смеси отношение веса полиизоцианата к весу ортоконденсированного фенольного резола с этерифицированными и/или свободными метилольными группами составляет менее 1,1, предпочтительно менее 1,0 и больше или равно 0,5;

(ii) обычные компоненты питателя,

причем в массе для питателя отношение суммарного веса обычных компонентов питателя (ii) к полному весу смеси по изобретению (i) составляет от 100:18 до 100:5. Компоненты (ii) питатель включают в себя огнеупорные гранулированные наполнители, при необходимости изолирующие наполнители, как полые микрошарики, при необходимости волокнистый материал, а также, в случае экзотермического питателя, окисляющийся металл и окислитель для окисляющегося металла. Получение питателей способом PUR-cold-box, а также материалы, подходящие в качестве компонента (ii) питателя, специалисту известны, см., например, WO 2008/113765 и DE 10/2012200967.

Следующим объектом настоящего изобретения является способ получения питателя, литейной формы или литейного стержня из формовочной смеси, причем формовочная смесь связана двухкомпонентной связующей системой согласно изобретению, какая определена выше, или смесью согласно изобретению, какая определена выше.

Что касается предпочтительных отличительных признаков и вариантов осуществления двухкомпонентной связующей системы по изобретению и смеси по изобретению, справедливы приведенные выше утверждения.

Формовочная смесь для применения в способе по изобретению содержит формовочный материал или смесь нескольких формовочных материалов или для получения питателя вышеуказанные компоненты питателя. При получении питателя литейной формы или литейного стержня из этой формовочной смеси формовочный материал или смесь нескольких формовочных материалов связывают посредством содержащейся в формовочной смеси вышеописанной двухкомпонентной связующей системы по изобретению или посредством содержащейся в формовочной смеси и определенной выше смеси по изобретению.

В качестве формовочного материала подходят, как указано выше, любые формовочные материалы, обычно используемые при получении питателей, литейных форм и литейных стержней.

В одном предпочтительном варианте осуществления способ согласно изобретению включает следующие этапы:

приготовление или получение формовочного материала или смеси нескольких формовочных материалов,

смешение формовочного материала или смеси нескольких формовочных материалов с фенольно-смоляным компонентом (i) и полиизоцианатным компонентом (ii) двухкомпонентной связующей системы по изобретению (какая определена выше), чтобы образовать формовочную смесь, подходящую для отверждения посредством контакта с третичным амином или смесью двух или более третичных аминов,

причем отношение веса полиизоцианата к весу орто-конденсированного фенольного резолы с этерифицированными и/или свободными метилольными группами меньше 1,1, предпочтительно меньше 1,0 и больше или равно 0,5,

формование формовочной смеси и

контактирование формованной формовочной смеси с третичным амином или смесью двух или более третичных аминов в процессе PUR-cold-box, чтобы отвердить формованную формовочную смесь и образовать в результате питатель, литейную форму или литейный стержень.

Формование формовочной смеси осуществляют обычным образом, путем заливки, вдувания или вдавливания формовочной смеси в формовочный инструмент и при необходимости с последующей герметизацией.

Контактирование формованной формовочной смеси с третичным амином (причем термин "третичный амин" в рамках настоящей заявки охватывает также смеси двух или более третичных аминов) осуществляют предпочтительно в процессе PUR-cold-box.

Третичный амин предпочтительно выбран из группы, состоящей из триэтиламина, диметилэтиламина, диэтилметиламина, диметилизопропиламина и их смесей. Подходящие для применения третичные амины являются жидкими при комнатной температуре, и для использования в процессе PUR-cold-box их испаряют, подводя тепло, и превращенные в пар третичные амины впрыскивают или нагнетают в формовочный инструмент.

Неожиданно оказалось, что в предпочтительных вариантах способа по изобретению количество третичного амина менее 0,08 моль, предпочтительно менее 0,05 моль, особенно предпочтительно менее 0,035 моль амина на моль изоцианатных групп полиизоцианата, содержащегося в полиизоцианатном компоненте (ii) двухкомпонентной связующей системы по изобретению, достаточно, чтобы отвердить формованную формовочную смесь и получить в результате питатель, литейную форму или литейный стержень. Уменьшение необходимого количества третичных аминов выгодно не только с точки зрения меньшей интенсивности запаха и снижения затрат благодаря меньшему расходу материалов, но также благодаря соответственно меньшим затратам на отделение и возврат в цикл третичных аминов.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления способ согласно изобретению включает следующие этапы:

приобретение или приготовление формовочного материала или смеси нескольких формовочных материалов,

смешение формовочного материала или смеси нескольких формовочных материалов с фенольно-смоляным компонентом (i) и полиизоцианатным компонентом (ii) вышеописанной двухкомпонентной связующей системы согласно изобретению, чтобы образовать формовочную смесь, подходящую для отверждения путем контакта с газообразным третичным амином или смесью двух или более газообразных третичных аминов, причем отношение веса полиизоцианата к весу орто-конденсированного фенольного резолы с этерифицированными и/или свободными метилольными группами меньше 1,1, предпочтительно меньше 1,0 и больше или равно 0,5,

формование формовочной смеси и

контактирование формованной формовочной смеси с газообразным третичным амином или смесью двух или более газообразных третичных аминов в соответствии со способом PUR-cold-box, чтобы отвердить формованную формовочную смесь и образовать в результате питатель, литейную форму или литейный стержень, причем газообразный третичный амин или смесь двух или более газообразных третичных аминов используется в количестве менее 0,08 моль, предпочтительно менее 0,05 моль, особенно предпочтительно менее 0,035 моль аминов на моль изоцианатных групп полиизоцианата, содержащегося в полиизоцианатном компоненте (ii) двухкомпонентной связующей системы по изобретению.

Неожиданно оказалось, что такое низкое количество газообразного третичного амина на моль изоцианатных групп полиизоцианата, содержащегося в полиизоцианатном компоненте (ii) двухкомпонентной связующей системы по изобретению, достаточно, чтобы отвердить формованную формовочную смесь и, таким образом, получить питатель, литейную форму или литейный стержень.

Способ согласно изобретению, в частности в своих предпочтительных вариантах осуществления, отличается тем, что он позволяет получать питатели, литейные формы и литейные стержни при низком содержании связующего и добавке малого количества третичного амина без потери прочности питателей, литейных форм и литейных стержней. Благодаря малым количествам связующего и третичного амина ограничиваются выделения, в частности ароматической фракции БТК, и снижается интенсивность запаха. Из-за меньшего по сравнению с уровнем техники отношения веса полиизоцианата в полиизоцианатном компоненте (ii) к весу ортоконденсированного фенольного резолы с этерифицированными и/или свободными метилольными группами в фенольно-смоляном компоненте (i) снижается содержание азота в связующем. Это приводит наряду с низким содержанием связующего в питателях, литейных формах и литейных стержнях согласно изобретению к ограничению выделений сильно пахнущих азотсодержащих соединений при отливке, а также к снижению риску образования дефектов литья, обусловленных азотом, как, например, точечные проколы или трещины в форме запятой.

Другим объектом настоящего изобретения является питатель, литейная форма или литейный стержень.

жень, получаемые вышеописанным способом согласно изобретению. При этом для предпочтительных вариантов осуществления способа по изобретению справедливы приведенные выше утверждения. Питатели, литейные формы или литейные стержни согласно изобретению отличаются высокой прочностью при низком содержании связующего в расчете на полный вес питателя, литейного стержня или литейной формы.

Другим объектом настоящего изобретения является применение определенной выше двухкомпонентной связующей системы по изобретению или определенной выше смеси по изобретению для связывания формовочного материала или смеси формовочных материалов в процессе PUR-cold-box. Относительно предпочтительных отличительных признаков и вариантов осуществления двухкомпонентной связующей системы по изобретению и смеси по изобретению справедливы приведенные выше утверждения.

Далее изобретение подробнее поясняется на примерах осуществления и сравнительных примерах.

Из формовочных смесей, содержащих обычную смесь формовочных материалов, а также двухкомпонентную связующую систему, содержащую полиизоцианатный компонент (ii) и фенольно-смоляной компонент (i), какие описаны ниже, способом PUR-cold-box получали образцы для испытаний в форме стержней, работающих на изгиб, и определяли их начальную прочность при изгибе.

Получение стержней в качестве образцов для испытаний (стандартных образцов для испытаний на прочность при изгибе методом σF) осуществляли в соответствии с инструкцией VDG P73. Для этого формовочный материал помещали в смесительную емкость. Затем в смесительную емкость отвешивали расчетные количества фенольно-смоляного компонента (i) и полиизоцианатного компонента (ii) (см. табл. 1-3) таким образом, чтобы они не смешивались напрямую. Затем формовочный материал, фенольно-смоляной компонент (i) и полиизоцианатный компонент (ii) перемешивали в лопастной мешалке в течение 2 мин на примерно 220 об/мин, получая формовочную смесь.

Литейные стержни изготавливали с помощью пескострельной машины фирмы Multiserw, модель KSM2. Готовую формовочную смесь сразу загружали в пескострельную головку вышеописанной пескострельной машины. Параметры пескострельного процесса изготовления стержней следующие: время рабочего процесса: 3 с, время выдержки после выстрела: 5 с, давление выстрела: 4 бара (400 кПа). Для отверждения образцы для испытаний подвергали газации диметилизопропиламином (DMIPA) в течение 10 с при давлении газации 2 бара (200 кПа). Дозировку DMIPA (см. табл. 4) осуществляли посредством инжекторной иглы. Затем в течение 9 с продували воздухом при давлении продувки 4 бара (400 кПа). Измерение начальной прочности при изгибе проводили на контрольном приборе Multiserw LRu-2e через 15 с после окончания продувки.

При приготовлении образцов для испытаний варьировались следующие параметры:

тип резолы в фенольно-смоляном компоненте (i),

содержание и состав растворителя в фенольно-смоляном компоненте (i),

содержание и состав растворителя в полиизоцианатном компоненте (ii),

добавка, содержащаяся в полиизоцианатном компоненте (ii),

отношение веса полиизоцианата в полиизоцианатном компоненте к весу резолы в фенольно-смоляном компоненте (i),

количество диметилизопропиламина (DMIPA), используемого для газации.

Составы используемых двухкомпонентных связующих систем и формовочных смесей приведены в табл. 1-3.

В примерах 1.1-1.5 фенольно-смоляной компонент (i) содержит резол с этерифицированными метанолом концевыми метилольными группами, т.е. концевыми группами структуры $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$. Во всех других примерах фенольно-смоляной компонент (i) содержит резол со свободными (неэтерифицированными) концевыми метилольными группами, т.е. с концевыми группами структуры $-\text{CH}_2\text{OH}$.

В примерах 1.1-1.5, 2.1-2.5, 3 и 4 фенольно-смоляной компонент (i) содержит растворитель, содержащий диметилловый эфир C_4 - C_6 -дикарбоновых кислот (LM1) и тетраэтилсиликат (TES) (LM2). В примерах 5.1-5.4, 6.1-6.4, 7.1, 7.2, 8.1, 8.2, 9.1 и 9.2 фенольно-смоляной компонент (i) содержит растворитель, содержащий компоненты

LM1 - диметилловый эфир C_4 - C_6 -дикарбоновых кислот,

LM2 - тетраэтилсиликат (TES) (за исключением примеров не по изобретению 5.4 и 6.4),

LM3 - смесь ароматических углеводородов (примеры 5.1-5.4, 7.1, 7.2, 8.1, 8.2, 9.1, 9.2),

LM4 - метилловый эфир рапсового масла (примеры 6.1-6.4, 7.1, 7.2).

Полиизоцианатный компонент (ii) содержит дифенилметандиизоцианат (метилен-бис(фенилизоцианат), MDI) в качестве полиизоцианата, а также добавку, повышающую срок хранения в песке, и при необходимости растворитель (тетраэтилсиликат (TES) в примерах 1.1, 2.1, 3, 8.1 и 8.2, пропиленкарбонат в примерах 9.1 и 9.2). Полиизоцианатный компонент (ii) в примерах 3, 4, 5.1-5.4, 6.1-6.4, 7.1, 7.2, 8.1, 8.2, 9.1 и 9.2 отличается от полиизоцианатного компонента (ii) в примерах 1.1-1.5 и 2.1-2.5 видом добавки. Тогда как в примерах 1.1-1.5 и 2.1-2.5 полиизоцианатный компонент (ii) содержит обычную добавку, повышающую срок хранения в песке, из группы хлорангидридов кислоты, какие описаны выше, полиизоцианатный компонент (ii) во всех других примерах содержит смесь добавок, которую можно получить реакцией маточной смеси вышеуказанных компонентов (av), (bv) и (cv), какая описана в патентной

заявке WO 2013/117256.

В табл. 1-3 используются следующие обозначения:

GT - весовые части;

FGS - формовочный материал;

LM - растворитель;

BM - связующее.

Таблица 1

Пример	Состав фенольно-смоляного компонента						Состав полиизоцианатного компонента			Состав формовочной смеси									
	резол [%]	LM1 [%]	LM2 [%]	LM3 [%]	LM4 [%]	Полное кол-во LM [%]	MDI [%]	LM [%]	Добавка [%]	GT фенол.-смоляной комп./100 GT FGS	GT полиизоцианатного комп./100 GT FGS	GT резол / 100 GT FGS	GT MDI/100 GT FGS	Вес. отн. MDI/резол	GT BM/100 GT FGS	GT LM/100 GT FGS	Кол-во OH/100 GT FGS [моль]	Кол-во NCO/100 GT FGS [моль]	Отн. кол-ва NCO/OH
1.1	53,5	21,5	25	0	0	46,5	79,4	19,8	0,8	0,8	0,8	0,428	0,635	1,484	1,07	0,53	4,043E-03	4,807E-03	1,189
1.2	53,5	21,5	25	0	0	46,5	99	0	1	0,8	0,64	0,428	0,634	1,480	1,07	0,37	4,043E-03	4,795E-03	1,186
1.3	44,6	21,5	33,9	0	0	55,4	99	0	1	1,12	0,48	0,500	0,475	0,951	0,98	0,62	4,719E-03	3,596E-03	0,762
1.4	44,6	21,5	33,9	0	0	55,4	99	0	1	0,96	0,64	0,428	0,634	1,480	1,07	0,53	4,045E-03	4,795E-03	1,186
1.5	44,6	21,5	33,9	0	0	55,4	99	0	1	0,8	0,8	0,357	0,792	2,220	1,16	0,44	3,370E-03	5,994E-03	1,778
2.1	53,5	21,5	25	0	0	46,5	79,4	19,8	0,8	0,8	0,8	0,428	0,635	1,484	1,07	0,53	4,196E-03	4,807E-03	1,146
2.2	53,5	21,5	25	0	0	46,5	99	0	1	0,8	0,64	0,428	0,634	1,480	1,07	0,37	4,196E-03	4,795E-03	1,143
2.3	44,6	21,5	33,9	0	0	55,4	99	0	1	1,12	0,48	0,500	0,475	0,951	0,98	0,62	4,897E-03	3,596E-03	0,734
2.4	44,6	21,5	33,9	0	0	55,4	99	0	1	0,96	0,64	0,428	0,634	1,480	1,07	0,53	4,197E-03	4,795E-03	1,143
2.5	44,6	21,5	33,9	0	0	55,4	99	0	1	0,8	0,8	0,357	0,792	2,220	1,16	0,44	3,498E-03	5,994E-03	1,714
3	44,57	21,53	33,93	0	0	55,43	95,8	3	1,2	1,12	0,48	0,499	0,460	0,921	0,96	0,64	4,893E-03	3,480E-03	0,711

Таблица 2

Пример	Состав фенольно-смоляного компонента					Состав полиизоцианатного компонента			Состав формовочной смеси										
	резол [%]	LM1 [%]	LM2 [%]	LM3 [%]	LM4 [%]	Полное кол-во LM [%]	MDI [%]	LM [%]	Добавка [%]	GT фенол - смола - комп. / 100 GT FGS	GT полиизоцианат - комп. / 100 GT FGS	GT резол / 100 GT FGS	GT MDI/100 GT FGS	Вес. отн. MDI/резол	GT BM/100 GT FGS	GT LM/10 GT FGS	Кол-во [моль] OH/100 GT FGS	Кол-во [моль] NCO/100 GT FGS	Отн. кол-ва NCO/OH
4	43,54	17	39,43	0,00	0,00	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
5.1	43,54	17	31,54	7,89	0,00	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
5.2	43,54	17	27,60	11,83	0,00	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
5.3	43,54	17	23,66	15,77	0,00	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
5.4	43,54	17	0,00	39,43	0,00	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
6.1	43,54	17	31,54	0,00	7,89	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
6.2	43,54	17	27,60	0,00	11,83	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
6.3	43,54	17	23,66	0,00	15,77	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
6.4	43,54	17	0,00	0,00	39,43	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
7.1	43,54	17	13,14	13,14	13,14	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
7.2	43,54	17	26,29	6,57	6,57	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752

Таблица 3

Пример	Состав фенольно-смоляного компонента					Состав полиизоцианатного компонента			Состав формовочной смеси										
	резол [%]	LM1 [%]	LM2 [%]	LM3 [%]	LM4 [%]	Полное кол-во LM [%]	MDI [%]	LM [%]	Добавка [%]	GT фенол - смола - комп. / 100 GT FGS	GT полиизоцианат - комп. / 100 GT FGS	GT резол / 100 GT FGS	GT MDI/100 GT FGS	Вес. отн. MDI/резол	GT BM/100 GT FGS	GT LM/10 GT FGS	Кол-во [моль] OH/100 GT FGS	Кол-во [моль] NCO/100 GT FGS	Отн. кол-ва NCO/OH
8.1	44,6	21,5	23,9	10,0	0,00	55,4	95,8	3,0	1,2	1,06	0,54	0,473	0,517	1,09	1,00	0,6	4,634E-03	3,915E-03	0,842
8.2	44,6	21,5	26,9	7,0	0,00	55,4	95,8	3,0	1,2	1,06	0,54	0,473	0,517	1,09	1,00	0,6	4,634E-03	3,916E-03	0,842
9.1	44,6	21,5	23,9	10,0	0,00	55,4	95,8	3,0	1,2	1,06	0,54	0,473	0,517	1,09	1,00	0,6	4,634E-03	3,916E-03	0,842
9.2	44,6	21,5	26,9	7,0	0,00	55,4	95,8	3,0	1,2	1,06	0,54	0,473	0,517	1,09	1,00	0,6	4,634E-03	3,915E-03	0,842

Результаты измерений начальной прочности при изгибе в зависимости от использованного количества DMIPA представлены в табл. 4. В табл. 4 символ -/- означает, что образцов для испытаний, которые можно было бы извлечь из формовочного инструмента неповрежденными, получить не удалось.

В примерах 1.1 и 2.1 не по изобретению оба компонента связующей системы использовались в обычных для уровня техники количествах и составах, поэтому указанные примеры служат эталоном. В примерах 1.2 и 2.2 не по изобретению содержащий растворитель полиизоцианатный компонент (ii) эталонного примера был заменен не содержащим растворителя полиизоцианатным компонентом (ii), так что

содержание растворителя в связующей системе снижено по сравнению с эталонными примерами. Связующая система из примеров 1.2 и 2.2 является более химически активной, чем связующая система в эталонных примерах, так как уже при незначительных количествах DMIPA получали образцы для испытаний, которые можно без повреждений извлечь из формовочного инструмента. Однако при отверждении с более высокими количествами DMIPA прочность при изгибе была меньше, чем в соответствующих эталонных примерах. В примерах не по изобретению 1.4 и 2.4 содержащий растворитель полиизоцианатный компонент (ii) эталонных примеров был заменен не содержащим растворителя полиизоцианатным компонентом (ii) и одновременно было повышено содержание растворителя в фенольно-смоляном компоненте (i), так что содержание растворителя в связующей системе соответствовало содержанию в эталонных примерах. В примерах 1.4 и 2.4 достигались прочности при изгибе, близкие к эталонным примерам.

В примерах 1.3, 2.3, 3, 4, 5.1-5.3, 6.1-6.3, 7.1, 7.2, 8.1, 8.2, 9.1 и 9.2 весовые отношения полиизоцианата MDI к резолу и полный вес полиизоцианата MDI и резол в формовочной смеси ниже, чем в эталонных примерах. В примерах по изобретению были достигнуты сравнимые или даже более высокие прочности при изгибе, чем в эталонных примерах, хотя содержание связующего в формовочной смеси было меньше, чем в эталонных примерах. Кроме того, связующая система согласно изобретению является более химически активной, чем связующая система в эталонных примерах, так как уже при заметно меньших количествах DMIPA достигаются высокие начальные прочности при изгибе.

Сдвиг отношения веса полиизоцианата MDI к весу резол к значениям более 1,1, в частности более 2 (см. примеры не по изобретению 1.5 и 2.5) вызывает заметное снижение прочности при изгибе и реакционной способности, так как получить образцы для испытаний, которые можно без повреждений извлечь из формовочного инструмента, можно было только при газации относительно большими количествами DMIPA.

В примерах по изобретению 1.3, 2.3 и 3, 4, 5.1-5.3, 6.1-6.3, 7.1 и 7.2 доля полиизоцианата и, следовательно, азота снижена на 25% по сравнению с эталонными примерами. В примерах по изобретению 8.1, 8.2, 9.1 и 9.2 доля полиизоцианата и, следовательно, азота снижена по сравнению с эталонными примерами на 19%. Это приводит к ограничению выделений пахнущих азотсодержащих соединений при отливке, а также к снижению риска появления вызванных азотом дефектов, как, например, точечные проколы или трещины в форме запятой.

Особенно высокие прочности, даже при низких количествах DMIPA, достигнуты в примерах по изобретению 1.3, 2.3, 3 и 4, в которых растворитель в фенольно-смоляном компоненте состоит из:

- (a) соединения из группы алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров, и
- (b) соединений из группы сложных диалкиловых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот.

Однако из-за довольно высокой цены на тетраэтилсиликат желательнее уменьшить долю тетраэтилсиликата. В следующих примерах определенную часть тетраэтилсиликата, содержащегося в примере 4, заменяют смесью ароматических углеводородов (LM3, примеры 5.1-5.4, 7.1, 7.2, 8.1, 8.2, 9.1 и 9.2) или метиловым эфиром рапсового масла (LM4, примеры 6.1-6.4, 7.1, 7.2). В примерах 5.4 и 6.4 не по изобретению весь тетраэтилсиликат, какой содержался в примере 4, полностью заменен на LM3 или LM4. Соединения LM3 и LM4 представляют собой обычные в уровне техники растворители фенольных смол для процессов PUR-cold-box. Однако в свете желаемого снижения выделений ароматических соединений (ароматической фракции БТК) в процессе PUR-cold-box применение LM3 не является предпочтительным.

При увеличении содержания тетраэтилсиликата (LM2, примеры по изобретению 4, 5.1-5.3, 6.1-6.3, 7.1, 7.2, 8.1, 8.2, 9.1 и 9.2) значения прочности повышаются по сравнению с примерами 5.4 и 6.4 не по изобретению. Это показывает, что тетраэтилсиликат и в комбинации с обычными в уровне техники растворителями фенольных смол приводит к улучшению в процессе PUR-cold-box.

Аналогично, желательнее также заменить тетраэтилсиликат в полиизоцианатном компоненте более благоприятным растворителем. Так, с пропиленкарбонатом как растворителем в полиизоцианатном компоненте (примеры по изобретению 9.1 и 9.2) удалось достичь более высоких прочностей, чем с тетраэтилсиликатом как растворителем в полиизоцианатном компоненте (примеры по изобретению 8.1 и 8.2). При использовании пропиленкарбоната вместо тетраэтилсиликата в качестве растворителя в полиизоцианатном компоненте можно достичь даже более высоких прочностей, если одновременно снизить долю тетраэтилсиликата (LM2) в смеси растворителей в фенольно-смоляном компоненте, смотри примеры по изобретению 8.2 и 9.1.

Другие преимущества изобретения заключаются наряду с прочим в высокой текучести и слабой тенденции к прилипанию формовочной смеси с двухкомпонентной связующей системой согласно изобретению. Эта формовочная смесь действует очень сухой. При получении образцов для испытаний из формовочной смеси согласно изобретению обнаруживается очень хорошая четкость границ и высокая точность изображения. Полученные образцы для испытаний отличаются высокой прочностью кромок.

С предпочтительными согласно изобретению двухкомпонентными связующими системами можно при отливке снизить на 50% или больше выделения БТК (выделения бензола, толуола и ксилола, измеренные при 700°C) литейными стержнями и литейными формами, полученными способом PUR-cold-box, по сравнению с обычными двухкомпонентными связующими системами.

Таблица 4

Пример	Начальная прочность при изгибе (Н/см ²) при разных количествах DMIPA (в расчете на вес используемого формовочного материала)		
	0,0129%	0,0401%	0,0936%
1.1	160	320	340
1.2	170	240	270
1.3	230	280	300
1.4	110	280	330
1.5	-/-	190	210
2.1	110	290	330
2.2	100	170	210
2.3	210	320	360
2.4	120	240	290
2.5	-/-	150	210
3	260	330	330
4	250	260	260
5.1	220	220	240
5.2	210	210	230
5.3	200	200	220
5.4	180	180	210
6.1	230	240	240
6.2	210	220	230
6.3	200	210	210
6.4	50	50	50
7.1	119	210	220
7.2	210	230	240
8.1	210	230	250
8.2	220	240	250
9.1	230	250	260
9.2	240	260	260

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Двухкомпонентная связующая система для применения в процессе изготовления стержней и форм в холодных ящиках с образованием полиуретана (процесс PUR-cold-box), состоящая из фенольно-смоляного компонента (i) и отдельного от него полиизоцианатного компонента (ii), причем

(i) фенольно-смоляной компонент содержит

ортоконденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или свободными метилольными группами, а также

растворитель, содержащий в качестве компонентов:

(a) одно или несколько соединений из группы, включающей алкилсиликаты и алкилсиликатные олигомеры, и

(b) одно или несколько соединений из группы, включающей сложные диалкиловые эфиры C₄-C₆-дикарбоновых кислот, и

(ii) полиизоцианатный компонент содержит

полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами на молекулу, выбранный из группы, состоящей из дифенилметандиизоцианата, полиметилен-полифенил-изоцианатов (полимерных MDI) и их смесей,

причем в полиизоцианатном компоненте (ii) весовая доля полиизоцианата составляет 90% или больше от общего веса полиизоцианатного компонента (ii), и

отношение веса полиизоцианата в полиизоцианатном компоненте (ii) к весу ортоконденсированного фенольного резола с этерифицированными и/или свободными метилольными группами в фенольно-смоляном компоненте (i) меньше 1,1 и больше или равно 0,5.

2. Система по п.1, причем растворитель в фенольно-смоляном компоненте (i) содержит

тетраэтилсиликат в качестве компонента (a) и/или

один или несколько диметилвых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот в качестве компонента (b).

3. Система по п.1, причем растворитель в фенольно-смоляном компоненте (i) дополнительно вклю-

часть одно или несколько соединений, выбранных из группы, состоящей из

(с) сложных алкиловых эфиров жирных кислот, предпочтительно метиловых эфиров жирных кислот, предпочтительно метилового эфира растительного масла, предпочтительно метилового эфира рапсового масла,

(d) сложных эфиров таллового масла,

(e) алкиленкарбонатов, предпочтительно пропиленкарбоната,

(f) циклоалканов,

(g) циклических формалей.

4. Система по одному из предыдущих пунктов, причем отношение свободных метилольных групп к этерифицированным метилольным группам в ортоконденсированном фенольном резоле больше 1, предпочтительно больше 2, предпочтительно больше 4 и особенно предпочтительно больше 10, причем ортоконденсированный фенольный резол предпочтительно не содержит этерифицированных метилольных групп.

5. Система по одному из предыдущих пунктов, причем растворитель в полиизоцианатном компоненте (ii) содержит одно или несколько соединений, выбранных из группы, состоящей из

сложных алкиловых эфиров жирных кислот, предпочтительно метиловых эфиров жирных кислот, предпочтительно метиловых эфиров растительного масла, предпочтительно метилового эфира рапсового масла,

сложных эфиров таллового масла,

алкилсиликатов, алкилсиликатных олигомеров и их смесей, предпочтительно тетраэтилсиликата,

алкиленкарбонатов, предпочтительно пропиленкарбоната,

циклоалканов,

циклических формалей и

сложных диалкиловых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот, предпочтительно диметиловых эфиров C₄-C₆-дикарбоновых кислот.

6. Система по одному из предыдущих пунктов, причем растворитель в фенольно-смоляном компоненте (i) не содержит ароматических соединений и/или растворитель в полиизоцианатном компоненте (ii) не содержит ароматических соединений.

7. Система по одному из предыдущих пунктов, причем фенольно-смоляной компонент (i) и/или полиизоцианатный компонент (ii) содержит в качестве добавки одно или несколько веществ, выбранных из группы, состоящей из

силанов,

хлорангидридов кислоты,

фтористоводородной кислоты,

смеси добавок, получаемой в результате реакции маточной смеси, состоящей из

(av) 1,0-50,0 вес.% метансульфоновой кислоты,

(bv) одного или нескольких сложных эфиров одной или более кислот, содержащих кислород и фосфор, причем суммарное количество указанных эфиров составляет от 5,0 до 90,0 вес.%, и

(cv) одного или нескольких силанов, выбранных из группы, состоящей из аминосиланов, эпокси-силанов, меркаптосиланов и уреидосиланов, причем суммарное количество указанных силанов составляет от 5,0 до 90,0 вес.%,

причем весовые проценты рассчитаны на суммарное количество компонентов (av), (bv) и (cv) в маточной смеси.

8. Смесь для отверждения путем контакта с третичным амином или смесью двух или более третичных аминов, причем смесь

(A) получена путем смешения компонентов двухкомпонентной связующей системы по одному из пп.1-7, и/или

(B) содержит

ортоконденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или свободными метилольными группами,

полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами на молекулу, выбранный из группы, состоящей из дифенилметандиизоцианата, полиметилена-полифенил-изоцианатов (полимерных MDI) и их смесей,

растворитель, содержащий в качестве компонентов:

(a) одно или несколько соединений из группы, включающей алкилсиликаты и алкилсиликатные олигомеры, и

(b) одно или несколько соединений из группы, включающей сложные диалкиловые эфиры C₄-C₆-дикарбоновых кислот,

причем в смеси отношение веса полиизоцианата к весу ортоконденсированного фенольного резола с этерифицированными и/или свободными метилольными группами составляет менее 1,1 и больше или равно 0,5.

9. Смесь по п.8, дополнительно содержащая формовочный материал или смесь нескольких формо-

вочных материалов, причем отношение общего веса формовочного материала к общему весу остальных компонентов смеси составляет от 100:2 до 100:0,4, предпочтительно от 100:1,5 до 100:0,6.

10. Способ получения питателя из формовочной смеси, причем формовочная смесь связана двухкомпонентной связующей системой по одному из пп.1-7 или смесью по п.8.

11. Способ получения литейной формы из формовочной смеси, причем формовочная смесь связана двухкомпонентной связующей системой по одному из пп.1-7 или смесью по п.8.

12. Способ получения литейного стержня из формовочной смеси, причем формовочная смесь связана двухкомпонентной связующей системой по одному из пп.1-7 или смесью по п.8.

13. Способ по одному из пп.10-12, включающий следующие стадии:

приобретение или изготовление формовочного материала или смеси нескольких формовочных материалов,

смешение формовочного материала или смеси нескольких формовочных материалов с фенольно-смоляным компонентом (i) и полиизоцианатным компонентом (ii) двухкомпонентной связующей системы по одному из пп.1-7 с образованием формовочной смеси, подходящей для отверждения посредством контакта с третичным амином или смесью двух или более третичных аминов, причем отношение веса полиизоцианата к весу ортоконденсированного фенольного резолы с этерифицированными и/или свободными метилольными группами составляет меньше 1,1, предпочтительно меньше 1,0 и больше или равно 0,5,

формование формовочной смеси и

осуществление контакта подвергнутой формованию формовочной смеси с третичным амином или смесью двух или более третичных аминов в соответствии со способом PUR-cold-box, так что подвергнутая формованию формовочная смесь отверждается с образованием питателя, литейной формы или литейного стержня.

14. Способ по одному из пп.10-13, включающий следующие стадии:

приобретение или изготовление формовочного материала или смеси нескольких формовочных материалов,

смешение формовочного материала или смеси нескольких формовочных материалов с фенольно-смоляным компонентом (i) и полиизоцианатным компонентом (ii) двухкомпонентной связующей системы по одному из пп.1-7 с образованием формовочной смеси, подходящей для отверждения путем контакта с газообразным третичным амином или смесью двух или более газообразных третичных аминов, причем отношение веса полиизоцианата к весу ортоконденсированного фенольного резолы с этерифицированными и/или свободными метилольными группами меньше 1,1, предпочтительно меньше 1,0 и больше или равно 0,5,

формование формовочной смеси и

осуществление контакта подвергнутой формованию формовочной смеси с газообразным третичным амином или смесью двух или более газообразных третичных аминов в соответствии с процессом PUR-cold-box, так что подвергнутая формованию формовочная смесь отверждается с образованием питателя, литейной формы или литейного стержня, причем газообразный третичный амин или смесь двух или более газообразных третичных аминов используют в количестве менее 0,08 моль, предпочтительно менее 0,05 моль на 1 моль изоцианатных групп.

15. Питатель, получаемый способом по одному из пп.10, 13 или 14.

16. Литейная форма, получаемая способом по одному из пп.11, 13 или 14.

17. Литейный стержень, получаемый способом по одному из пп.12-14.

18. Применение двухкомпонентной связующей системы по одному из пп.1-7 для связывания формовочного материала или смеси формовочных материалов в процессе PUR-cold-box.

