

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037245**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.02.25

(21) Номер заявки
201792280

(22) Дата подачи заявки
2016.03.21

(51) Int. Cl. **C08G 18/54** (2006.01)
C08L 61/06 (2006.01)
C08K 5/101 (2006.01)
B22C 1/22 (2006.01)

(54) **КОМПОЗИЦИЯ ФЕНОЛЬНОЙ СМОЛЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПОЛИУРЕТАНОВОМ COLD-BOX И/ИЛИ NO-VAKE-СПОСОБЕ, А ТАКЖЕ СООТВЕТСТВУЮЩАЯ ДВУХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЕНИЕ И СПОСОБ**

(31) **15305547.0**

(32) **2015.04.14**

(33) **EP**

(43) **2018.05.31**

(86) **PCT/EP2016/056120**

(87) **WO 2016/165916 2016.10.20**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ХЮТТЕНЕС-АЛЬБЕРТУС
ХЕМИШЕ ВЕРКЕ ГЕЗЕЛЛЬШАФТ
МИТ БЕШРЕНКТЕР ХАФТУНГ (DE)**

(72) Изобретатель:
Варгас Мануэль, Ло Тунг-Фай (FR)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **US-A1-2013292083
DE-A1-102004057671
US-A-5552488
US-A-5795933
US-A-5160503**

(57) Описана композиция фенольной смолы для применения в полиуретановом Cold-Box- и/или No-Vake-способе. Композиция фенольной смолы включает орто-конденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или свободными метилольными группами в общем количестве от 40 до 60 мас.% по отношению к общей массе композиции фенольной смолы, свободный формальдегид в количестве меньше 0,1 мас.% по отношению к общей массе композиции фенольной смолы, один или более продуктов реакции формальдегида с одним или более соединениями типа С-Н-кислотного реагента, дополнительные компоненты в общем количестве по меньшей мере 38 мас.%, при этом количество воды в композиции фенольной смолы не больше 1,0 мас.% по отношению к общей массе композиции фенольной смолы. Также описаны двухкомпонентная система связующих веществ для применения в полиуретановом Cold-Box- и/или No-Vake-способе, применение С-Н-кислотного соединения в качестве акцептора формальдегида для получения композиции фенольной смолы для применения в полиуретановом Cold-Box- и/или No-Vake-способе, способ получения композиции фенольной смолы, способ получения двухкомпонентной системы связующих веществ и способ получения подающего элемента, литейной формы или литейного стержня из смеси формовочного материала, а также соответствующие подающий элемент, литейная форма и литейный стержень.

037245
B1

037245
B1

Изобретение относится к композиции фенольной смолы для применения в полиуретановом Cold-Vox- и/или No-Bake-способе, к двухкомпонентной системе связующих веществ для применения в полиуретановом Cold-Vox- и/или No-Bake-способе, применению С-Н-кислотных соединений в качестве акцепторов формальдегида для получения композиции фенольной смолы для применения в полиуретановом Cold-Vox- и/или No-Bake-способе, к способу получения композиции фенольной смолы, к способу получения двухкомпонентной системы связующих веществ и к способу получения подающего элемента, литейной формы или литейного стержня из смеси формовочного материала, а также к соответствующим подающему элементу литейной форме и литейному стержню.

Данное изобретение определено в формуле изобретения, и далее особые аспекты данного изобретения определены и описаны.

При получении питающих элементов, литейных форм и литейных стержней широко применяются системы связующих веществ на основе полиуретанов, а именно, в частности, для получения форм и стержней в полиуретановом Cold-Vox- и/или No-Bake-способе.

Системы связующих веществ для полиуретанового Cold-Vox- и/или No-Bake-способа обычно включают два связующих компонента, а именно:

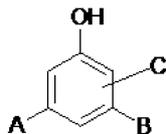
(1) композиция фенольной смолы в качестве полиольного компонента (= компонент фенольной смолы), и

(2) полиизоцианатный компонент, включающий полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами в молекуле.

Эти компоненты в некоторых случаях содержат растворитель и, как правило, упаковываются и реализуются отдельных упаковках.

Предпочтительно применяемая в качестве полиольного компонента композиция фенольной смолы (= компонент фенольной смолы) включает орто-конденсированный фенольный резол, т.е. фенольную смолу типа смолы бензилового простого эфира. При этом речь идет о продукте конденсации:

(i) одного или нескольких фенол(ов) общей формулы I



Формула I

в которой А, В и С независимо друг от друга представляют собой водород, ненасыщенные или насыщенные алифатические группы с максимально 16 атомами С, при этом алифатические группы предпочтительно представляют собой алкильные группы, которые предпочтительно выбирают из групп, состоящих из метила, этила, n-пропила, изопропила, n-бутила, изобутила, трет-бутила, октила и нонила, или олефиновые группы;

(ii) с одним или более альдегидами общей формулы R'CHO, в которой R' представляет собой атом водорода или алкильную группу с 1-8 атомами углерода.

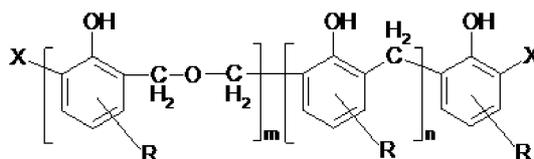
Примерами пригодных фенолов, которые соответствуют формуле I, являются фенол (C₆H₅OH), о-крезол, m-крезол, p-крезол, p-бутилфенол, p-октилфенол, p-нонилфенол и карданол (соединения формулы I, при этом В представляет собой алифатическую, неразветвленную группу с 15 С-атомами и 0, 1, 2 или 3 двойными связями); из которых фенол (C₆H₅OH), о-крезол и карданол являются предпочтительными, фенол (C₆H₅OH) является особенно предпочтительным.

В качестве альдегида предпочтителен формальдегид, который также можно применять в форме параформальдегида. Особенно предпочтительно на практике применяют (i) формальдегид в качестве единственного альдегида или (ii) формальдегид в комбинации с одним или более другими альдегидами.

Вышеуказанные данные о предпочтительных фенолах и альдегидах, а также о получаемых из них предпочтительных орто-конденсированных фенольных резолах (т.е. о фенольных смолах типа смол бензилового простого эфира) также относятся к композициям фенольных смол по изобретению, которые далее описаны детально. При этом данное изобретение относится к орто-конденсированным фенольным резолам, для получения которых применяется формальдегид.

При этом реагирование (i) фенолов с указанной общей формулой I с (ii) альдегидами (в частности формальдегидом) происходит предпочтительно в жидкой фазе, обычно при температуре ниже 130°C. К реакционной смеси добавляют каталитические количества орто-ориентированного двухвалентного иона металла, такого как Zn²⁺.

Предпочтительные орто-конденсированные фенольные резолы, т.е. смолы бензиловых простых эфиров, соответствуют следующей общей формуле II:



Формула II

При этом R представляет собой водород или заместитель в мета- или пара-положении к фенольной гидроксильной группе, предпочтительно из группы, состоящей из метила, н-бутила, изобутила, трет-бутила, октила, нонила, а также (что получается при применении карданола) пентадецила, пентадекадиенила и пентадекатриенила; сумма m и n составляет по меньшей мере 2, а соотношение m/n равно по меньшей мере 1. X представляет собой водород, CH_2OH (метилольную группу, получающуюся из преобразования формальдегида) или этерифицированную метилольную группу (получающуюся из преобразования формальдегида в присутствии спирта).

Предпочтительные варианты осуществления соединения формулы II получаются в результате выбора предпочтительного фенола формулы I и при применении формальдегида, необязательно в присутствии спирта, в частности при выборе фенола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$). Этот выбор в комбинации с применением формальдегида в рамках данного изобретения является особенно предпочтительным. При применении формальдегида, т.е. при получении фенол-формальдегидной смолы, в смеси продуктов остается большое количество формальдегида, которое до сих пор в частности в промышленности нельзя было отделить полностью.

В патентной литературе имеется множество описаний получения таких смол. В качестве примеров можно упомянуть US 3485797, EP 1057554 и EP 771599.

В композиции фенольной смолы орто-конденсированные фенольные резола, т.е. смолы бензиловых простых эфиров, обычно применяют в комбинации с другими компонентами, например, в комбинации с органическими растворителями, т.е. в форме раствора. Растворитель часто применяют для того, чтобы регулировать вязкость получающейся композиции фенольной смолы до пригодной для смешивания с формовочным материалом. В качестве других компонентов содержащей орто-конденсированный фенольный резол композиции фенольной смолы в некоторых случаях также применяют другие смолы, например новолаки. Указанные выше данные для дополнительных компонентов относятся также к данному изобретению, которое далее описано детально.

Полиизоцианатный компонент двухкомпонентной системы связующих веществ для применения в полиуретановом Cold-Box- и/или No-Bake-способе обычно включает ароматический полиизоцианат с предпочтительно от двух до пяти изоцианатными группами; также можно применять смеси таких полиизоцианатов. Особенно предпочтительными являются дифенилметандиизоцианат (MDI), трифенилметантриизоцианат, полиметилениполифенилизоцианат (полимер MDI) и их смеси.

Полиизоцианат обычно применяют в концентрации, достаточной для того чтобы вызвать отверждение фенольной смолы (смол). Предпочтительно применяют 10-500 мас.%, предпочтительно 20-300 мас.% полиизоцианата, по отношению к применяемой массе орто-конденсированного фенольного резола (в качестве компонента композиции фенольной смолы). Полиизоцианат предпочтительно применяют в жидкой форме; жидкие полиизоцианаты можно применять в неразбавленной форме, твердые или высоковязкие жидкие полиизоцианаты обычно применяют в форме раствора в органическом растворителе, при этом растворитель может составлять до 80 мас.% полиизоцианатного компонента.

Описанное выше исполнение полиизоцианатного компонента и его применение также относится к двухкомпонентной системе связующих веществ по изобретению, которая далее описана детально.

Обычно на практике применяют смеси растворителей, которые подбирают в соответствии к конкретным системам связующих веществ (фенольная смола и полиизоцианат).

В качестве неполярного, содержащего ароматические вещества растворителя в компоненте фенольной смолы и в полиизоцианатном компоненте предпочтительно применяют смесь высококипящих ароматических углеводородов, т.е. смесь ароматических углеводородов с областью кипения выше 150°C при нормальном давлении (например, Solvent Naphta, CAS-Nummer 64742-94-5).

В EP1057554 показано предпочтительное применение алкилсиликатов, олигомеров алкилсиликатов и смесей. Эти растворители применяют на практике в компоненте фенольной смолы и в полиизоцианатном компоненте.

В качестве полярных растворителей среди прочих применяют определенные достаточно высококипящие сложные эфиры, такие как, например, описанные в DE-PS 27592 62 "симметричные" сложные эфиры, у которых как кислотный радикал, так и спиртовой радикал имеют одинаковое достаточно большое число атомов C (примерно от 6 до 13 атомов C).

Также алкиловые сложные эфиры жирных кислот, например, такие как описанные в EP 0771559 сложные метиловые моноэфиры одной или нескольких жирных кислот с углеродной цепью от 12 атомов C, являются пригодными растворителями (компонентами), например сложный метиловый эфир рапсово-

го масла.

Приведенные выше данные, относящиеся к растворителям, также относятся к композиции фенольной смолы по изобретению и двухкомпонентной системе связующих веществ по изобретению, которые далее описаны детально.

При всех преимуществах систем связующих веществ на основе полиуретана для технологии литья (в частности таких, которые содержат вышеописанный компонент фенольной смолы и/или вышеописанный полиизоцианатный компонент) всегда существует недостаток, заключающийся в выделении формальдегида, которое происходит при переработке фенолформальдегидных смол. Это выделение при переработке, а также испарение и газовыделение после получения подающего элемента, стержня или формы в полиуретановом Cold-Vox- и/или No-Bake-способе являются существенным загрязнением рабочих мест, которые в большинстве случаев недостаточно оснащены защитными средствами, такими как вытяжные колпаки или подобными.

Это, в частности, важно потому, что продукты (например, композиция фенольной смолы) с содержанием более 0,1 мас.% свободного формальдегида классифицируются как опасные для здоровья. В частности, орто-конденсированные фенольные резола, т.е. смолы простых бензиловых эфиров, для получения которых применяют формальдегид, в этом отношении являются проблематичными.

Уже известны специфические композиции фенольных смол, которые содержат так называемые акцепторы формальдегида (поглотители формальдегида) и/или другие реагенты для формальдегида для того, чтобы снижать содержание свободного формальдегида в фенолформальдегидной смоле.

В химии фенольных смол особенно охотно применяют мочевины (см. J. of Trop. forest sc. Vol. 24, issue 3, p. 348: Addition of urea as formaldehyde scavenger). Однако мочевина имеет недостаток, заключающийся в том, что она не растворяется в обычных для Cold-Vox способа растворителях и, кроме того, увеличивает возможное время переработки (ресурс) готовой песчаной смеси.

US 5358748 относится к "Aqueous mixture of water soluble phenol-formaldehyde resin, formaldehyde scavenger, strong acid, and having almost no alkyl amine, high speed, odorless curing" (название). Гуанидин, меламин или триазин там раскрываются как акцепторы формальдегида в водных резоллах. Эти акцепторы формальдегида по тем же причинам, что и мочевина не пригодны для применения в Cold-Vox способе (и таким образом не пригодны для применения в соответствующих композициях фенольных смол).

US 4273179 относится к "Phenolic resin-polyisocyanate binder Systems containing dibasic ester solvents" (название). Также раскрывается применение "двухосновных сложных эфиров", имеющих от 1 до 4 атомов углерода, в системе связующих веществ на основе полиуретана. Кроме того, раскрывается "композиция смолы", включающая смолу бензилового простого эфира, ароматический растворитель, фурфуроловый спирт и в качестве дополнительного растворителя диэтилмалонат. Преобразование компоненто-растворителей, также как содержание свободного формальдегида, не раскрывается. Смола бензилового простого эфира ("промышленная смола бензилового простого эфира") дополнительно не специфицируется, так что нельзя сделать вывод о содержании формальдегида.

FR 2948307 относится к "Method for producing a body made from a granular mixture" (название). Раскрывается карбогидразид как акцептор формальдегида в поликонденсированных смолах.

Другим способом снижения содержания свободного формальдегида является окисление формальдегида в муравьиную кислоту (НСООН) с помощью окислителя, такого как, например, персульфат (см. FR 1056171 A) или пероксид (см. JP 4925108 или GB 1121649). Однако у этого способа есть недостаток, который заключается в том, что образующаяся из формальдегида при окислении муравьиная кислота, во-первых, имеет неприятный запах и, во-вторых, является сильно коррозионной. Кроме того, применение в Cold-Vox-способе не предпочтительно, так как применяемый окислитель в присутствии Zn^{2+} -ионов может вызвать выпадение ZnO и связанное с этим помутнение продукта.

Основной задачей данного изобретения является предоставление композиции фенольной смолы, включающей орто-конденсированный фенольный резол с этерефицированными и/или свободными метильными группами для применения в полиуретановом Cold-Vox- и/или No-Bake-способе, которая (как разъяснено выше) получается преобразованием формальдегида или может быть получена, но при этом содержит свободный формальдегид в количестве менее 0,1 мас.%, предпочтительно менее 0,08 мас.%, особенно предпочтительно менее 0,05 мас.% и, таким образом, больше не является в значительной мере опасной для здоровья.

Другой задачей данного изобретения является предоставление соответствующей двухкомпонентной системы связующих веществ для применения в полиуретановом Cold-Vox- и/или No-Bake-способе, которая содержит указанную в основной задаче композицию фенольной смолы.

Кроме того, в особом аспекте задачей данного изобретения является предоставление акцептора формальдегида для получения композиции фенольной смолы для применения в полиуретановом Cold-Vox- и/или No-Bake-способе, продукты реагирования которого с формальдегидом в указанном способе не наносят ущерба получающимся подающему элементу, форме или стержню, или наносят ущерб в приемлемой мере.

Также задачей данного изобретения является предоставление способа для получения предоставляемой согласно основной задаче композиции фенольной смолы.

Также задачей данного изобретения является предоставление способа для получения предоставляемой согласно другой задаче двухкомпонентной системы связующих веществ.

Также задачей данного изобретения является предоставление способа для получения подающего элемента, литейной формы или литейного стержня из формовочной смеси, при этом смесь формовочного материала связывается с помощью предоставляемой согласно другой задаче двухкомпонентной системы связующих веществ.

И, наконец, также задачей данного изобретения является предоставление соответствующего подающего элемента, литейной формы и литейного стержня, которые получают предоставляемым способом.

Основную задачу данного изобретения решают с помощью композиции фенольной смолы для применения в полиуретановом Cold-Box- и/или No-Bake-способе, включающей следующие вещества:

орто-конденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или свободными метилольными группами в общем количестве от 40 до 60 мас.% по отношению к общей массе композиции фенольной смолы,

свободный формальдегид в количестве менее 0,1 мас.%, предпочтительно менее 0,08 мас.%, особенно предпочтительно менее 0,05 мас.%, по отношению к общей массе композиции фенольной смолы,

один или более продуктов реакции формальдегида с одним или более С-Н-кислотными соединениями,

дополнительные компоненты в общем количестве по меньшей мере 38 мас.%,

при этом количество воды в композиции фенольной смолы составляет не более 1,0 мас.% (предпочтительно не более 0,5 мас.%) по отношению к общей массе композиции фенольной смолы.

При этом выражение "орто-конденсированные фенольные резолы с этерифицированными и/или свободными метилольными группами" обозначает фенольную смолу, молекулы которой

(a1) (a1-i) соединены мостиками метиленового простого эфира в орто-положениях,

(a1-ii) имеют полученные из фенольных мономеров ароматические кольца, и

(b1) (b1-i) расположены в орто-положениях,

(b1-ii) имеют этерифицированные и/или свободные метилольные группы (см. также формулу II).

При этом понятие "фенольный-мономер" включает как (в частности) незамещенный фенол (C_6H_5OH), так и замещенные фенолы, например, о-крезол, m-крезол, p-крезол, p-бутилфенол, p-октилфенол, p-нонилфенол и карданол (соединения, обозначаемые формулой I, при этом В представляет собой алифатические, неразветвленные группы с 15 атомами С и 0, 1, 2 или 3 двойными связями, в частности пентадецил, пентадекадиенил и пентадекатриенил); из этих "фенольных мономеров" фенол (C_6H_5OH), о-крезол и карданол являются предпочтительными, фенол (C_6H_5OH) является особенно предпочтительным. Понятие "орто-положение" обозначает орто-положение по отношению к гидроксильной группе фенола. При этом не исключено, что в молекулах применяемых согласно данному изобретению орто-конденсированных фенольных резолов также находятся:

(a2) связанные через метиленовые группы ароматические кольца (наряду со связанными через мостики метиленового простого эфира ароматическими кольцами (a1)); и/или

(b2) концевые атомы водорода в орто-положении (наряду с концевыми метилольными группами в орто-положении (b1)).

Выражение "этерифицированные и/или свободные метилольные группы" обозначает заместители ароматических колец с общей формулой $-CH_2OR$ (при этом R=атом водорода или органический радикал). Эти заместители ароматических колец присоединены предпочтительно в орто-положениях. "Свободные" метилольные группы при этом являются заместителями, у которых R представляет собой атом водорода, а "этерифицированные" метилольные группы являются заместителями, у которых R представляет собой органический радикал.

При этом в молекулах согласно данному изобретению применяемых орто-конденсированных фенольных резолов отношение мостиков метиленовых простых эфиров к метиленовым мостикам составляет предпочтительно по меньшей мере 0,5, особенно предпочтительно по меньшей мере 1, а концевых метилольных групп в орто-положении к концевым атомам водорода в орто-положении предпочтительно по меньшей мере 0,5, особенно предпочтительно по меньшей мере 1, более предпочтительно по меньшей мере 1,5, наиболее предпочтительно по меньшей мере 2.

Такие фенольные смолы, как уже было изложено выше, также обозначают как смолы бензиловых простых эфиров. Их можно получить поликонденсацией фенолов и формальдегидов (при необходимости в форме параформальдегида) в молярном соотношении от 1:1 до 1:2, предпочтительно от 1:1,2 до 1:1,5, катализируемой двухвалентными ионами металлов (предпочтительно Zn^{2+}) в слабо кислой среде.

Метилольные группы фенольной смолы получают в ходе реакции с формальдегидом; этерифицированные метилольные группы получают в ходе реакции с формальдегидом в присутствии этерифицирующего спирта.

В частности, при промышленном получении актуальных орто-конденсированных фенольных резолов с высоким содержанием свободных и/или этерифицированных метилольных групп для применения в Cold-Box- или No-Bake-способе остается доля свободного формальдегида в смеси продуктов, которая

получается после поликонденсации фенола и формальдегида, как описано выше.

Понятие "орто-конденсированные фенольные резолю" (англ.: ortho-condensed phenolic resole) в обычном профессиональном понимании включает соединения, которые описаны в учебнике "Phenolic Resins: A Century of progress" (Издатель: L. Pilato, Издательство: Springer, Jahr der Veröffentlichung: 2010), в частности, на стр. 477 с помощью фиг. 18.22. Также понятие включает указанные в VDG-Merkblatt R 305 "Urethan-Cold-Box-Verfahren" (Februar 1998) - 3.1.1 "смолы бензиловых простых эфиров (орто-фенольные резолю)". Кроме того, понятие включает раскрываемые в EP 1057554 B1 "фенольные смолы типа смол бензиловых простых эфиров", см. там, в частности, абзацы с [0004] по [0006].

Применяемые согласно данному изобретению орто-конденсированные фенольные резолю из компонента фенольной смолы имеют свободные метилольные группы $-CH_2OH$ и/или этерифицированные метилольные группы $-CH_2OR$. В этерифицированных метилольных группах атом водорода, который в свободных метилольных группах $-CH_2OH$ связан с атомом кислорода, заменен радикалом R; этерифицированные метилольные группы образуются в присутствии спирта во время реакции формальдегида с применяемым фенолом. При этом в первом предпочтительном варианте R представляет собой алкильный радикал, т.е. группы $-CH_2OR$ представляют собой алкоксиметиленовые группы. При этом предпочтительными являются алкильные радикалы, имеющие до десяти атомов углерода, предпочтительно из группы, состоящей из метила, этила, н-пропила, изопропила, н-бутила, изобутил, трет-бутила, октила и нонила.

Понятие "свободный формальдегид" обозначает, что в смоле находятся молекулы формальдегида, наличие которых подтверждается KCN-методом (см. ниже метод 2 в примерах).

Понятие "соединение типа С-Н-кислотного реагента" означает органическое соединение, которое способно отдавать атом водорода, соединенный с атомом углерода, в качестве протона и таким образом формально выполнять функцию кислоты. В частности, предпочтительны соединения типа С-Н-кислотного реагента, которые хорошо смешиваются с композицией фенольной смолы по изобретению.

Предпочтительно применяют С-Н-кислотные соединения, температура возгорания которых более 60°C и/или которые обладают температурой кипения в диапазоне обычных для Cold-Box-способа растворителей, предпочтительно выше 150°C .

Кроме того, С-Н-кислотные соединения предпочтительно должны

не являться CMR-веществами категорий 1А или 1В;

не иметь неприятного специфического запаха;

не повышать вязкость готовых смол.

Изобретение основывается на неожиданно полученных сведениях о том, что содержание свободного формальдегида в композиции фенольной смолы, которая содержит орто-конденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или свободными метилольными группами, при взаимодействии с одним или более С-Н-кислотными соединениями может снизиться до менее 0,1 мас.%. При этом образуется один или более продуктов реакции формальдегида с одним или более соединениями типа С-Н-кислотного реагента. Это, в частности, оказалось неожиданным, так, согласно в общем известному учению (см. Bayer/Walter, Lehrbuch der organischen Chemie, 20. Aufl., 1984, S. 307f) этот вид реакций не протекает без добавления оснований. Часто применяемыми основаниями для проведения таких реакций являются пиперидин, диэтиламин или K_2CO_3 (см.: H. Gault et A. Rcesch, memoires presentes soc. chim., 1987, 148, 1410). Такие основания при получении композиции фенольной смолы по изобретению не добавляются и основные свойства реакционной смеси для цели преобразования не усиливаются. Кроме того, неожиданно оказалось, что образующиеся при преобразовании продукты реакции не создают помех при применении полученной композиции фенольной смолы в полиуретановом Cold-Box- и/или No-Bake-способе. Наоборот, образующиеся продукты реакции формальдегида с одним или более соединениями типа С-Н-кислотного реагента являются причиной улучшенных свойств разложения соответствующих отвержденных систем связующих веществ, варианты осуществления которых детально описаны в связи с двухкомпонентной системой связующих веществ по изобретению.

В литературе имеются различные снования для применения С-Н-кислотных соединений в качестве акцепторов формальдегида.

US 2011/0015341 A1 относится к "Phenol-formaldehyde resins, method for the production thereof and use thereof as binders" (название). Раскрывается применение ацетилацетона, метилацетоацетата или 4-оксопентанала в водном растворе в комбинации с неорганической солью (в частности, боратом) при получении фенол-формальдегидных смол. В качестве "уловителей формальдегида" упоминается меламин и мочевины.

EP 0138448 B1 относится к "Method for producing a self-contained pressure-sensitive copying material involving the removal of free formaldehyde from a formaldehyde-containing Suspension of microcapsules" (название). Раскрывается применение малоновой кислоты, ацетилацетона, малонамида, диэтилмалоната, этилацетоацетата, циклогексанона, циклопентанона, а также циклических кетонов и соединений β -дикарбонила в качестве уловителей формальдегида.

US 5160503 относится к "Water-soluble blends of active methylene Compounds and polyhydric alcohols

as formaldehyde scavengers" (название). Раскрывается применение диалкилмалоната в комбинации с ацетилацетоном в качестве акцептора формальдегида в водных растворах.

US 2212506 относится к "Preparation of methylene dialkyl malonates" (название) и раскрывает получение метиленадиалкилмалонатов реакцией диалкилмалоната с формальдегидом в щелочной среде и почти не содержащем воды растворителе (<5% воды).

US 5795933 относится к "Containing formaldehyde resin, formaldehyde scavenger and carrier" (название) и раскрывает применение акцепторов формальдегида по меньшей мере с одним активным водородом метиленовой группы, таких как, например, 1,3-циклогександион, диметилмалонат или диэтилмалонат в водной реакционной среде и при щелочном значении pH примерно от 7,2 до 9,0.

Особенно предпочтительной является композиция фенольной смолы по изобретению (как определено выше), в которой общее количество продуктов реакции формальдегида с одним или более соединениями типа С-Н-кислотного реагента составляет более 0,1 мас. %.

Такая композиция фенольной смолы основывается на основной смеси, которая наряду с ортоконденсированным фенольным резолом с этерифицированными и/или свободными метилольными группами содержит значительное количество свободного формальдегида. Варианты осуществления приводятся ниже в способах получения по изобретению (предпочтительно соответствующей изобретению) композиции фенольной смолы.

Особенно предпочтительной является композиция фенольной смолы по изобретению (определенной выше, предпочтительно определенной как предпочтительная), которая содержит в качестве дополнительных компонентов

одно или более С-Н-кислотных соединений, причем рКа С-Н-кислотных соединений находится предпочтительно в диапазоне от 5 до 14 (предпочтительно более 7, предпочтительно более 8) по отношению к кислотному, связанному с углеродом водороду, и/или

растворитель, который выбирают из группы, состоящей из алкиловых сложных эфиров жирных кислот, алкилсиликатов, олигомеров алкилсиликатов и их смесей.

Композиция фенольной смолы, которая (наряду с другими компонентами) включает растворитель, является предпочтительной для практической цели регулирования вязкости, так как такая композиция фенольной смолы лучше перерабатывается, чем соответствующая композиция без растворителя и, соответственно, с другой вязкостью.

С-Н-кислотные соединения с рКа выше 14 как правило непригодны для реакции с формальдегидом. Их присутствие в композиции фенольной смолы по изобретению хотя и не исключается, но не является предпочтительным.

Предпочтительной является композиция фенольной смолы по изобретению (определенная выше, предпочтительно определенная как предпочтительная), у которой несколько или по меньшей мере одно С-Н-кислотное соединение идентично соединению типа С-Н-кислотного реагента нескольких или одного продукта реакции.

Предпочтительно, когда каждое присутствующее в композиции фенольной смолы С-Н-кислотное соединение соответствует присутствующему в композиции фенольной смолы продукту реакции формальдегида; при таком варианте осуществления каждое применяемое С-Н-кислотное соединение способствует снижению содержания формальдегида в композиции фенольной смолы.

Предпочтительной является композиция фенольной смолы по изобретению (определенная выше, предпочтительно определенная как предпочтительная), у которой несколько или по меньшей мере одно соединение типа С-Н кислотного реагента представляет собой способное к образованию енолятов карбонильное соединение, предпочтительно β-дикарбонильное соединение.

Подразумевается, что такое способное к образованию енолятов карбонильное соединение, предпочтительно β-дикарбонильное соединение, является предпочтительным дополнительным компонентом композиции фенольной смолы по изобретению.

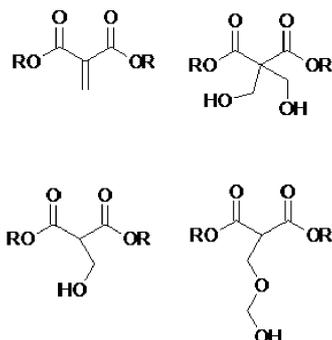
Наиболее предпочтительной является композиция фенольной смолы по изобретению (определенная выше, предпочтительно определенная как предпочтительная), у которой несколько или по меньшей мере одно соединение типа С-Н-кислотного реагента выбирают из группы, состоящей из диалкилмалоната, предпочтительно диэтилмалоната и диметилмалоната.

Эти соединения соответственно являются предпочтительными дополнительными компонентами композиции фенольной смолы по изобретению.

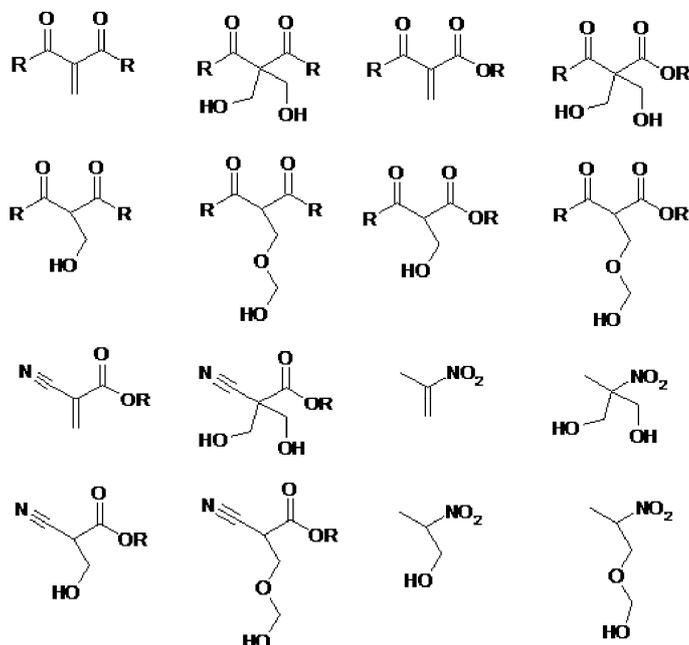
Диэтилмалонат и диметилмалонат не содержат атомов азота, которые могут выполнять функцию оснований Льюиса; возможно поэтому они особенно пригодны для композиции фенольной смолы по изобретению, которая предусмотрена для применения в полиуретановом Cold-Box- и/или No-Bake-способе. Сравнительными соединениями, атомы азота которых могут выступать основаниями Льюиса, являются, например, мочевины, гуанидин, меламина или триазин. Эти соединения при исследовании оказались непригодными для Cold-Box-способа, так как они укорачивают время жизни песка в готовых смесях песка (см. выше).

К продуктам реакции при применении сложных эфиров малоновой кислоты в качестве С-Н-

кислотных эддукт-соединений принадлежат в частности 2-метиленовый сложный эфир малоновой кислоты, 2,2-бис(гидроксиметил)овый сложный эфир малоновой кислоты, 2-(гидроксиметил)овый сложный эфир малоновой кислоты и 2-(3-гидрокси-2-оксапропил)овый сложный эфир малоновой кислоты



При этом R независимо друг от друга представляет собой метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил или другой алкил, имеющий от 4 до 9 атомов С. Другими не ограничивающими примерами продуктов реакции формальдегида с соединениями типа С-Н-кислотного реагента могут также быть



при этом R независимо друг от друга представляет собой метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил или другой алкил, имеющий от 4 до 9 атомов С.

Подтвердить наличие продуктов реакции можно известными аналитическими методами, такими как, например, GC-MS, ¹H-NMR или ¹³C-NMR.

Композиция фенольной смолы по изобретению (определенная выше, предпочтительно определенная как предпочтительная) предпочтительно включает

орто-конденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или свободными метилольными группами в общем количестве от 40 до 60 мас.%,

свободный формальдегид в количестве менее 0,1 мас.%, предпочтительно менее 0,08 мас.%, особенно предпочтительно менее 0,05 мас.%, по отношению к общей массе композиции фенольной смолы,

один или более продуктов реакции формальдегида с одним или более соединениями типа С-Н-кислотного реагента,

дополнительные компоненты в общем количестве по меньшей мере 38 мас.%,

при этом дополнительные компоненты включают растворитель, который выбирают из группы, состоящей из алкиловых сложных эфиров жирных кислот, алкилсиликатов, олигомеров алкилсиликатов и их смесей.

Композиции фенольных смол по изобретению, которые содержат растворитель, который выбирают из группы, состоящей из алкиловых сложных эфиров жирных кислот (предпочтительно метиловых сложных эфиров, предпочтительно метиловых сложных эфиров рапсового масла), алкилсиликатов, олигомеров алкилсиликатов и их смесей, имеют особенно предпочтительные свойства (например, регулируемую вязкость) для обработки в промышленном способе. Предпочтительно такие композиции феноль-

ных смол по изобретению содержат большую массовую долю упомянутого растворителя или растворителей, чем ароматических растворителей.

Предпочтительно композиция фенольной смолы по изобретению (описанная выше, предпочтительно обозначенная выше как предпочтительная) содержит лишь небольшое количество полярного растворителя или не содержит полярных растворителей; в частности, предпочтительно составляет общее количество фурфуролового спирта и фурфурала менее 5 мас.%, предпочтительно менее 3 мас.%, по отношению к общему количеству композиции фенольной смолы по изобретению. Особенно предпочтительно композиция фенольной смолы не содержит ни фурфуролового спирта, ни фурфурала.

Кроме того, композиция фенольной смолы по изобретению (описанная выше, предпочтительно обозначенная выше как предпочтительная) предпочтительно содержит только небольшое количество ароматических растворителей или не содержит ароматических растворителей; в частности, предпочтительно доля ароматических растворителей составляет менее 25 мас.%, предпочтительно менее 20 мас.%, по отношению к общему количеству композиции фенольной смолы по изобретению.

Композиция фенольной смолы по изобретению предпочтительно содержит не более чем всего 0,25 мас.% бората (а предпочтительно не содержит бората), предпочтительно не содержит неорганических солей более чем 0,25 мас.%, по отношению к общему количеству композиции фенольной смолы. Композиция фенольной смолы по изобретению предпочтительно содержит не более чем всего 0,0025 мас.% буры (а предпочтительно не содержит буры).

В композиции фенольной смолы по изобретению (определенной выше, предпочтительно определенной выше предпочтительная) орто-конденсированный фенольный резол предпочтительно имеет отношение общего количества этерифицированных и/или свободных метилольных групп к ароматическим кольцам в диапазоне от 0,2:1 до 2:1, предпочтительно в диапазоне от 0,3:1 до 1,2:1, особенно предпочтительно в диапазоне от 0,3:1 до 0,7:1 и в диапазоне от 0,34:1 до 0,7:1. Данное изобретение в частности актуально, если применяют орто-конденсированные фенольные резола с таким строением; так как для их получения работают с особенно большим избытком формальдегида, так что в смеси продуктов соответственно находится большое остаточное количество формальдегида, которое можно устранить способом согласно данному изобретению, без отрицательного влияния на пригодность смеси для применения в Cold-Vox- или No-Bake-способе. При получении орто-конденсированных фенольных резолов данного строения молярное отношение общего количества мономеров фенола к формальдегиду находится предпочтительно в диапазоне от 1:1,3 до 1:2. До сих пор промышленное получение и применение таких орто-конденсированных фенольных резолов затруднялось тем, что они по причине высокого содержания свободного формальдегида обладали неприятным запахом и были опасными для здоровья.

Данное изобретение относится также к двухкомпонентной системе связующих веществ для применения в полиуретановом Cold-Vox- и/или No-Bake-способе, состоящей из

композиции фенольной смолы, определенной выше, предпочтительно определенной выше как предпочтительная, в качестве компонента фенольной смолы, и

полиизоцианатного компонента, включающего полиизоцианат с по меньшей мере двумя изоцианатными группами в молекуле.

Двухкомпонентные системы связующих веществ по изобретению содержат формальдегид в особенно малых количествах, что считается преимуществом для обсужденной выше композиции фенольной смолы и преимуществом для обсуждаемого ниже способа и применения.

Также изобретение относится к применению С-Н-кислотных соединений в качестве акцепторов формальдегида для получения композиции фенольной смолы, в частности композиции фенольной смолы по изобретению, для применения в полиуретановом Cold-Vox- и/или No-Bake-способе. Относительно предпочтительных С-Н-кислотных соединений справедливы соответствующие приведенные выше выводы из обсуждения композиции фенольной смолы по изобретению.

Предпочтительным является применение по изобретению (как определено выше) С-Н-кислотных соединений для получения композиции фенольной смолы (предпочтительно по изобретению) для применения в полиуретановом Cold-Vox- и/или No-Bake-способе, при котором С-Н-кислотные соединения применяют в качестве

(i) акцептора формальдегида и одновременно в качестве

(ii) средства для ускорения разложения полиуретановых Cold-Vox- или No-Bake-смол.

Также изобретение относится к способу получения композиции фенольной смолы (предпочтительно по изобретению) со следующими стадиями:

получение или обеспечение основной смеси, включающей орто-конденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или свободными метилольными группами, а также

свободный формальдегид в количестве более 0,25 мас.%, предпочтительно более 0,35 мас.%, особенно предпочтительно более 0,45 мас.%, по отношению к общей массе основной смеси,

при этом основная смесь содержит не более чем 2 мас.% воды, предпочтительно не более чем 1 мас.%,

смешивание основной смеси с одним или более С-Н-кислотными соединениями с образованием реакционной смеси, и реагирование свободного формальдегида с одним или более С-Н-кислотными соеди-

нениями с образованием одного или более продуктов реакции, при этом С-Н-кислотные соединения вместе находятся в молярном избытке по отношению к общему количеству свободного формальдегида в смеси, при этом реакционная смесь содержит не более 2 мас.% воды, предпочтительно не более 1 мас.%, и последующее добавление дополнительных компонентов с получением композиции фенольной смолы, предпочтительно композиции фенольной смолы по изобретению, описанной выше (предпочтительно обозначенная выше как предпочтительная).

Вышеуказанные выводы для композиции фенольной смолы по изобретению, для двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению и применения по изобретению относятся также соответственно к способу по изобретению. Относятся, в частности, относительно предпочтительных С-Н-кислотных соединений, предпочтительных дополнительных компонентов композиции фенольной смолы и предпочтительных вариантов осуществления содержащегося в ней орто-конденсированного фенольного резолы.

Специалистам во время проведения способа по изобретению следует принимать во внимание, что для реакции свободного формальдегида в обстоятельствах отдельных случаев следует подбирать пригодные параметры реакции; в частности, специалист устанавливает пригодную температуру реакции на основании предварительных опытов, принимая во внимание приведенные ниже примеры.

Неожиданно оказалось, что при смешивании основной смеси (содержащей указанное выше большое количество свободного формальдегида) с одним или более С-Н-кислотными соединениями в реакционной смеси и при реакции свободного формальдегида с одним или более С-Н-кислотными соединениями количество свободного формальдегида снижается ниже 0,1 мас.% (и даже ниже 0,08 мас.% и ниже 0,05 мас.%). Вышеописанных проблем, обусловленных высоким содержанием формальдегида, таким образом, можно избежать.

Основная и реакционная смеси, как определено выше, которые содержат не более 2 мас.%, предпочтительно не более 1 мас.% воды, по отношению к общей массе основной или реакционной смеси, предусмотрены согласно данному изобретению, так как вода с реагирует с соответствующими полиизоцианатными компонентами двухкомпонентной системы связующих веществ и, таким образом, ухудшает степень сшивки обоих компонентов. Соответственно в способе по изобретению хотя и добавляют дополнительные компоненты к реакционной смеси, чтобы получалась композиция фенольной смолы, однако вода предпочтительно не принадлежит или принадлежит только в крайне небольших количествах к этим дополнительным компонентам. В отношении предпочтительных дополнительных компонентов, а также менее предпочтительных компонентов рекомендуются соответствующие приведенные выше выводы для композиции фенольной смолы по изобретению, которые также относятся к данным компонентам.

В частности, предпочтителен способ по изобретению (определенный выше), в котором получение основной смеси включает следующие стадии: реагирование одного или более фенольных мономеров с формальдегидом, при этом молярное отношение общего количества формальдегида к фенольному мономеру находится в диапазоне от 1,3:1 до 2:1.

Основные смеси, которые получают таким образом, содержат особенно большое количество свободного формальдегида. Поэтому снижение количества свободного формальдегида особенно важно. Этого достигают смешиванием соответствующей основной смеси с одним или более С-Н-кислотными соединениями в реакционной смеси и реакцией свободного формальдегида с одним и соответственно более С-Н-кислотными соединениями с образованием одного или более продуктов реакции, при этом С-Н-кислотные соединения в общем находятся в молярном избытке по отношению к общему количеству свободного формальдегида в смеси.

Особенно предпочтительным является способ по изобретению (определенный выше, предпочтительно определенный выше в качестве предпочтительного), при котором рКа одного или более С-Н-кислотных соединений находится в диапазоне от 5 до 14, по отношению к кислотному, связанному с углеродом водороду. Приведенные выше выводы для предпочтительных рКа-значений С-Н-кислотных соединений относятся и к данному случаю.

В частности, предпочтительным является способ по изобретению (определенный выше, предпочтительно определенный выше в качестве предпочтительного), в котором реакция свободного формальдегида с одним или более С-Н-кислотными соединениями с образованием одного или более продуктов реакции происходит при температуре в диапазоне от 80 до 126°C, предпочтительно при температуре в диапазоне от 80 до 100°C.

При температуре выше 126°C регулярно происходит необратимое повреждение требуемого орто-конденсированного фенольного резолы; в отдельных случаях происходит повреждение уже при температуре более 100°C. При температуре ниже 80°C реакция свободного формальдегида с одним или более С-Н-кислотными соединениями для практических целей продолжается слишком долго. Это справедливо также, в частности, при применении предпочтительных С-Н-кислотных соединений.

Предпочтительным является способ по изобретению (определенный выше, предпочтительно определенный выше как предпочтительный), в котором молярное отношение общего количества С-Н-кислотных соединений к общему количеству формальдегида в реакционной смеси более 2:1, предпочти-

тельно более 3:1.

Такой способ по изобретению, в котором применяют большой избыток С-Н-кислотных соединений по отношению к общему количеству формальдегида в реакционной смеси, приводит к особенно эффективному снижению содержания свободного формальдегида.

Особенно предпочтительным является способ по изобретению (определенный выше, предпочтительно определенный выше как предпочтительный), в котором реакция свободного формальдегида с одним или более С-Н-кислотными соединениями с образованием одного или более продуктов реакции проводится по меньшей мере до тех пор, пока не прореагирует 50 мол.% имеющегося в основной смеси свободного формальдегида, предпочтительно пока не прореагирует 70 мол.% имеющегося в основной смеси свободного формальдегида и/или пока содержание в реакционной смеси свободного формальдегида не станет менее 0,2 мас.% по отношению к общей массе реакционной смеси.

Реакционную смесь с содержанием свободного формальдегида менее 0,2 мас.% по отношению к общей массе реакционной смеси, при добавлении такой же массы дополнительных компонентов переводят в композицию фенольной смолы (предпочтительно по изобретению), которая имеет содержание свободного формальдегида менее 0,1 мас.% по отношению к общей массе композиции фенольной смолы.

Также изобретение относится к способу получения двухкомпонентной системы связующих веществ (предпочтительно по изобретению), который включает следующие стадии:

обеспечение или получение композиции фенольной смолы, описанной выше (предпочтительно по изобретению или согласно способу по изобретению полученной композиции фенольной смолы), и

сочетание обеспеченного или полученного компонента фенольной смолы с полиизоцианатным компонентом, включающим полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами в молекуле, чтобы получалась двухкомпонентная система связующих веществ (предпочтительно по изобретению).

Также изобретение относится к способу получения подающего элемента, литейной формы или литейного стержня из смеси формовочного материала, при этом смесь формовочного материала связана с помощью двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению (описанной выше, предпочтительно обозначенной выше как предпочтительная), предпочтительно Cold-Box- или No-Bake-способом с применением обычных для этого катализаторов и оборудования.

Также изобретение относится к подающему элементу, литейной форме и литейному стержню, которые получают способом по изобретению (описанным выше, предпочтительно обозначенным выше как предпочтительный). Такие питающие элементы, литейные формы и литейные стержни получают с применением композиции фенольной смолы по изобретению (описанной выше, предпочтительно обозначенной выше как предпочтительная) в качестве компонента двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению (описанной выше, предпочтительно обозначенной выше как предпочтительная).

Далее данное изобретение подробнее разъясняется с помощью примеров по изобретению и сравнительных примеров не по изобретению.

Обозначения.

DBE - DBE-2 (торговый продукт фирмы Rhodia);

Solvesso - Solvesso 100 (торговый продукт фирмы Exxon, включающий различные ароматические углеводороды);

RME - метиловый сложный эфир рапсового масла (биотопливо; торговый продукт "Vegetable oil based Methyl Ester" фирмы Cargill);

силан 187 - Silquest A-187 (торговый продукт фирмы Crompton SA, γ -глицидоксипропилтриметоксисилан);

плавиковая кислота 40% - плавиковая кислота (40-45 мас.% HF в водном растворе; торговый продукт фирмы Honeywell);

MDI - Lupranat® M 20 S (торговый продукт фирмы BASF, включающий полимеры MDI и часть мономеров MDI).

Сравнительный пример 1 - не по изобретению: получение композиции фенольной смолы без применения С-Н-кислотного соединения.

Стадия 1.

Получали предварительную смесь смешиванием 45,96 кг фенола, 38,14 кг водного раствора формальдегида (50 мас.% формальдегида по отношению к общей массе водного раствора формальдегида) и 0,07 ацетатдигидрата цинка в реакторе. Значение pH составляло 5, измеренное при 20°C.

Стадия 2.

Полученную предварительную смесь нагревали до температуры обратного потока и выдерживали под обратным потоком. В это время непрерывно отбирали пробы и определяли показатель преломления отобранных проб смеси при 20°C до достижения показателем преломления значения 1,490. Продукт представлял собой предварительную смесь с показателем преломления 1,490.

Эту предварительную смесь с показателем преломления 1,490 при атмосферном давлении дистиллировали до достижения 125°C (в остатке). Продукт представлял собой дистиллированную при атмосферном давлении предварительную смесь.

Затем дистилляция продолжалась под вакуумом. При этом условия дистилляции выбирали таким образом, чтобы в реакторе был вакуум 60 мбар. Вакуумная дистилляция проводилась при температуре, которая не превышала 126°C (измеренная в остатке) и не понижалась ниже 100°C (измеренная в остатке). Во время дистилляции под вакуумом непрерывно отбирали пробы и измеряли показатель преломления отобранных проб смеси при 20°C до достижения показателем преломления значения 1,610.

После достижения показателем преломления значения 1,610 дистилляцию заканчивали; продукт представлял собой обработанную под вакуумом предварительную смесь с показателем преломления 1,610.

Стадия 3.

Обработанную под вакуумом предварительную смесь с показателем преломления 1,610 охлаждали по меньшей мере до 40°C. Полученный продукт обозначили как основную смесь и для нее была предусмотрена дальнейшая обработка.

Значение pH (определенное методом 1) основной смеси и содержание свободного формальдегида (измеренное методом 2) основной смеси определяли при 20°C. Определенное методом 1 значение pH составило 5,0, а измеренное методом 2 содержание свободного формальдегида составило 0,35 мас.% по отношению к общей основной смеси.

Количество полученной основной смеси составило 60,4 мас.% по отношению к общей массе полученной на стадии 1 предварительной смеси.

Основная смесь имела содержание воды 0,4 мас.%.

Стадия 4.

К основной смеси согласно таблице "Сравнительный пример 1" добавляли растворитель и добавки и получали готовый продукт. Полученный готовый продукт имел составом согласно таблице "Сравнительный пример 1".

Таблица "Сравнительный пример 1"

Состав "Сравнительного примера 1"	Масса [кг]
Основная смесь	50,85
DBE	18,10
Solvesso	19,10
RME	11,50
Силан 187	0,30
Плавиновая кислота 40%	0,15

Готовый продукт имел содержание свободного формальдегида (измеренного методом 2) 0,18 мас.% по отношению к общей массе готового продукта.

Пример 1 - по изобретению. Получение композиции фенольной смолы с применением С-Н-кислотного соединения.

Стадии 1-3. Получение основной смеси.

Стадия 1.

Предварительную смесь получали смешиванием 45,96 кг фенола, 38,14 кг водного раствора формальдегида (50 мас.% формальдегида по отношению к общей массе водного раствора формальдегида) и 0,07 кг ацетатдигидрата цинка в реакторе. Значение pH составляло 5, измеренное при 20°C.

Стадия 2.

Полученную предварительную смесь нагревали до температуры обратного потока и выдерживали при обратном потоке. В это время непрерывно отбирали пробы и определяли показатель преломления отобранных проб смеси при 20°C до достижения показателем преломления значения 1,490.

После достижения показателем преломления значения 1,490 предварительную смесь дистиллировали при атмосферном давлении до достижения 125°C (в остатке). Продукт представлял собой дистиллированную при атмосферном давлении предварительную смесь.

Затем дистилляцию продолжали под вакуумом. При этом условия дистилляции выбирали таким образом, чтобы вакуум в реакторе составлял 60 мбар. Вакуумная дистилляция проходила при температуре, которая не превышала 126°C (измеренная в остатке) и не опускалась ниже 100°C.

Во время дистилляции под вакуумом непрерывно отбирали пробы и определяли показатель преломления отобранных проб смеси при 20°C до достижения показателем преломления значения 1,610.

После достижения показателем преломления значения 1,610 вакуумную дистилляцию заканчивали. Продукт представлял собой обработанную под вакуумом предварительную смесь с показателем преломления 1,610.

Стадия 3.

Обработанную под вакуумом предварительную смесь с показателем преломления 1,610 охлаждали по меньшей мере до 100°C. Полученный продукт обозначили как основную смесь, и для нее была преду-

смотрена дальнейшая обработка.

Значение pH (определенное методом 1) основной смеси и содержание свободного формальдегида (измеренное методом 2) основной смеси определяли при 20°C. Определенное методом 1 значение pH составило 5,0, а измеренное методом 2 содержание свободного формальдегида составило 0,35 мас.% по отношению к общей массе основной смеси.

Основная смесь имела содержание воды 0,4 мас.%.

Стадия 4 - реакция свободного формальдегида с С-Н-кислотными соединениями с образованием продуктов реакции.

Основную смесь при 100°C смешивали с 3 кг диэтилмалоната (в качестве примера С-Н-кислотного соединения) с образованием реакционной смеси, реакционную смесь выдерживали 10 мин при 100°C, чтобы произошла реакция между свободным формальдегидом из основной смеси и диэтилмалонатом. Реакционную смесь затем сначала в течение 30 мин охлаждали до 80°C, а затем до по меньшей мере 40°C. Продукт представлял собой охлажденную реакционную смесь.

Содержание в охлажденной реакционной смеси свободного формальдегида (измеренное методом 2) определяли при 20°. Измеренное методом 2 содержание свободного формальдегида составило 0,15 мас.% по отношению к общей массе охлажденной реакционной смеси.

Количество охлажденной реакционной смеси составило 61,8 мас.% по отношению к общей массе полученной на стадии 1 предварительной смеси.

Стадия 5. Добавление дополнительных компонентов для получения композиции фенольной смолы по изобретению.

К охлажденной реакционной смеси согласно таблице "Пример 1" добавляли растворитель и добавки и получали готовый продукт. Полученный готовый продукт имел состав согласно таблице "Пример 1".

Таблица "Пример 1"

Состав "Примера 1"	Масса [кг]
Реакционная смесь	83,85
DBE	15,10
Solvesso	19,10
RME	11,50
Силан 187	0,30
Плавиновая кислота 40%	0,15

Готовый продукт имел содержание свободного формальдегида (измеренного методом 2) 0,08 мас.% по отношению к общей массе готового продукта и представлял собой композицию фенольной смолы по изобретению.

Сравнительный пример 2 - не по изобретению. Получение композиции фенольной смолы без применения С-Н-кислотного соединения.

Стадия 1.

Получали предварительную смесь смешиванием 46,7 кг фенола, 21,4 кг коммерчески доступного параформальдегида (91 мас.% формальдегида по отношению к общей массе коммерчески доступного параформальдегида), 0,06 кг ацетатдигидрата цинка и 1,4 кг метанола в реакторе. Значение pH (определенное методом 1) составило 5, измеренное при 20°C.

Стадия 2.

Полученную предварительную смесь нагревали до 110°C и 45 минут выдерживали при 110°C.

После 45 мин при 110°C нагретую предварительную смесь при атмосферном давлении дистиллировали до достижения значения 125°C (в остатке). Продукт представлял собой дистиллированную при атмосферном давлении предварительную смесь.

Затем дистилляция продолжалась под вакуумом. При этом условия дистилляции выбирали таким образом, чтобы вакуум в реакторе составлял 60 мбар. Затем дистилляцию проводили при температуре, которая не превышала 126°C (в остатке).

Во время дистилляции под вакуумом непрерывно отбирали пробы и определяли показатель преломления отобранных проб смеси при 20°C до достижения показателем преломления значения 1,613.

После достижения показателем преломления значения 1,613 дистилляцию заканчивали; продукт представлял собой обработанную под вакуумом предварительную смесь с показателем преломления 1,613.

Стадия 3.

Обработанную под вакуумом предварительную смесь с показателем преломления 1,613 охлаждали до по меньшей мере 40°C. Полученный продукт обозначали как основную смесь и для нее была предусмотрена дальнейшая обработка.

Значение pH (определенное методом 1) основной смеси и содержание свободного формальдегида

(измеренное методом 2) в основной смеси определяли при 20°C. Определенное методом 1 значение pH составило 5,1, а измеренное методом 2 содержание свободного формальдегида составило 0,4 мас.% по отношению к общей массе основной смеси.

Основная смесь имела содержание воды 0,4 мас.%.

Количество основной смеси составило 78,4 мас.% по отношению к общей массе, полученной на стадии 1 предварительной смеси.

Стадия 4.

К основной смеси согласно таблице "Сравнительный пример 2" добавляли растворитель и добавки и таким образом получали готовый продукт. Был получен готовый продукт с составом согласно таблице "Сравнительный пример 2".

Таблица "Сравнительный пример 2"

Состав "Сравнительного примера 2"	Масса [кг]
Основная смесь	54,50
DBE	20,00
RME	20,00
Solvesso	5,10
Силан 187	0,30
Плавиковая кислота 40%	0,10

Готовый продукт имел содержание свободного формальдегида (измеренное методом 2) 0,22 мас.% по отношению к общей массе готового продукта.

Пример 2 - по изобретению. Получение композиции фенольной смолы с применением С-Н-кислотного соединения.

Стадии 1-3. Получение основной смеси.

Стадия 1.

Получали предварительную смесь смешиванием в реакторе 46,7 кг фенола, 21,4 кг коммерчески доступного параформальдегида (91 мас.% параформальдегида по отношению к общей массе коммерчески доступного параформальдегидз), 0,06 кг ацетатдигидрата цинка и 1,4 кг метанола. Значение pH (определенное методом 1) составляло 5, измеренное при 20°C.

Стадия 2.

Полученную предварительную смесь нагревали до 110°C и выдерживали 45 мин при 110°C.

После 45 мин при 110°C нагретую предварительную смесь дистиллировали при атмосферном давлении до достижения значения 125°C (в остатке). Продукт представлял собой дистиллированную при атмосферном давлении предварительную смесь.

Затем дистилляцию продолжали под вакуумом. При этом условия дистилляции выбирали таким образом, чтобы в реакторе находился вакуум 60 мбар. Затем дистилляцию продолжали при температуре, которая не превышала 126°C (измеренная в остатке).

Во время дистилляции под вакуумом непрерывно отбирали пробы и определяли показатель преломления отобранных проб смеси при 20°C до достижения показателем преломления значения 1,613.

После достижения показателем преломления значения 1,613 дистилляцию заканчивали; продукт представлял собой обработанную под вакуумом предварительную смесь с показателем преломления 1,613.

Стадия 3.

Обработанную под вакуумом предварительную смесь с показателем преломления 1,613 охлаждали до по меньшей мере 100°C. Полученный продукт обозначали основной смесью и для нее была предусмотрена дальнейшая обработка.

Значение pH (определенное методом 1) основной смеси и содержание свободного формальдегида (измеренное методом 2) в основной смеси определяли при 20°C. Определенное методом 1 значение pH составило 5,1, а измеренное методом 2 содержание свободного формальдегида составило 0,4 мас.% по отношению к общей массе основной смеси.

Основная смесь имела содержание воды 0,4 мас.%.

Стадия 4 - реакция свободного формальдегида с С-Н-кислотными соединениями с образованием продуктов реакции.

Основную смесь при 100°C смешивали с 3 кг диэтилмалоната (в качестве примера С-Н-кислотного соединения) с образованием реакционной смеси, реакционную смесь выдерживали 10 мин при 100°C, чтобы произошла реакция между свободным формальдегидом из основной смеси и диэтилмалонатом. Реакционную смесь затем сначала в течение 30 мин охлаждали до 80°C, а затем до по меньшей мере 40°C. Продукт представлял собой охлажденную реакционную смесь.

Содержание в охлажденной реакционной смеси свободного формальдегида (измеренное методом 2)

определяли при 20°. Измеренное методом 2 содержание свободного формальдегида составляло 0,15 мас.% по отношению к общей массе охлажденной реакционной смеси.

Количество охлажденной реакционной смеси составило 79,2 мас.% по отношению к общей массе полученной на стадии 1 предварительной смеси.

Стадия 5. Добавление дополнительных компонентов для получения композиции фенольной смолы по изобретению.

К охлажденной реакционной смеси согласно таблице "Пример 2" добавляли растворитель и добавки и получали готовый продукт. Полученный готовый продукт имел состав согласно таблице "Пример 2".

Таблица "Пример 2"

Состав "Примера 2"	Масса [кг]
Реакционная смесь	57,50
DBE	17,00
RMF	20,00
Solvesso	5,10
Силан 187	0,30
Плавиновая кислота 40%	0,10

Готовый продукт имел содержание свободного формальдегида (измеренного методом 2) 0,07 мас.% по отношению к общей массе готового продукта и представлял собой композицию фенольной смолы по изобретению.

Пример 3 - по изобретению. Получение композиции фенольной смолы с применением С-Н-кислотного соединения (различные дополнительные компоненты в примерах 3а и 3б).

Стадии 1-3. Получение основной смеси.

Стадия 1.

Предварительную смесь получали смешиванием 42,0 кг фенола, 20,0 кг коммерчески доступного параформальдегида (91 мас.% параформальдегида по отношению к общей массе коммерчески доступного параформальдегида) и 0,1 кг ацетатдигидрата цинка в реакторе. Значение pH (определенное методом 1) составляло 5,0, измеренное при 20°C.

Стадия 2.

Полученную предварительную смесь нагревали до 110°C, и 60 мин выдерживали при 110°C, и нагревали с 110 до 120°C, и 60 мин выдерживали при 120°C. Продукт представлял собой выдержанную 60 минут при 120°C предварительную смесь.

Выдержанную 60 мин при 120°C предварительную смесь нагревали при атмосферном давлении и дистиллировали до достижения значения температуры 125°C (в остатке). Продукт представлял собой дистиллированную при атмосферном давлении предварительную смесь.

Затем дистилляция продолжалась под вакуумом. При этом условия дистилляции выбирали таким образом, чтобы в реакторе находился вакуум 60 мбар. Затем дистилляцию продолжали при температуре, которая не превышала 126°C (измеренная в остатке).

Во время дистилляции под вакуумом непрерывно отбирали пробы и определяли показатель преломления отобранных проб смеси при 20°C до достижения показателем преломления значения $n_D^{20}=1,610$.

После достижения показателем преломления значения 1,610 дистилляцию заканчивали; продукт представлял собой обработанную под вакуумом предварительную смесь с показателем преломления 1,610.

Стадия 3.

Обработанную под вакуумом предварительную смесь с показателем преломления 1,610 охлаждали при атмосферном давлении до 100°C. Полученный продукт обозначили как основную смесь и для нее была предусмотрена дальнейшая обработка.

Значение pH (определенное методом 1) основной смеси и содержание свободного формальдегида (измеренное методом 2) основной смеси определяли при 20°C. Определенное методом 1 значение pH составляло 5,1, а измеренное методом 2 содержание свободного формальдегида 0,45 мас.% по отношению к общей массе основной смеси.

Основная смесь имела содержание воды 0,4 мас.%.

Стадия 4 - реакция свободного формальдегида с С-Н-кислотным соединением с образованием продукта реакции.

Основную смесь смешивали при 100°C с 3 кг диметилмалоната (пример 3а) или 3 кг диэтилмалоната (пример 3б) (в качестве примеров С-Н-кислотных соединений) в реакционной смеси и реакционную смесь 10 мин выдерживали при 100°C, чтобы произошла реакция между свободным формальдегидом из основной смеси и диметилмалонатом (пример 3а) или диэтилмалонатом (пример 3б). Затем реакционную смесь 30 мин охлаждали до 80°C и затем до по меньшей мере 40°C. Получалась охлажденная реакцион-

ная смесь.

Содержание в охлажденной реакционной смеси свободного формальдегида (измеренное методом 2) определяли при 20°C. Измеренное методом 2 содержание свободного формальдегида было 0,07 мас.% (пример 3a) или 0,08 мас.% (пример 3b), по отношению к общей массе охлажденной реакционной смеси. Количество охлажденной реакционной смеси составило 86 мас.% по отношению к общей массе полученной на стадии 1 предварительной смеси.

Стадия 5. Добавление дополнительных компонентов для получения композиции фенольной смолы по изобретению (пример 3a или пример 3b).

К охлажденной реакционной смеси согласно таблице "Пример 3a" или "Пример 3b" добавляли растворитель и соответствующие добавки и получали готовые продукты. Полученные готовые продукты имели составы согласно таблицам "Пример 3a" или "Пример 3b".

Таблица "Пример 3a"

Состав "Примера 3a"	Масса [кг]
Реакционная смесь	54,00
DBE	15,10
Solvesso	19,10
RME	11,50
Силан 187	0,30

Таблица "Пример 3b"

Состав "Пример 3b"	Масса [кг]
Реакционная смесь	53,85
DBE	14,10
Тетраэтилортосиликат (TEOS)	32,05

Готовые продукты согласно таблицам "Пример 3a" и "Пример 3b" имели содержание свободного формальдегида менее 0,05 мас.%, определенное методом 2; речь идет о композиции фенольной смолы по изобретению.

Пример 4. Получение двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению.

4.1. Композиции "Пример 1", "Пример 2", "Пример 3a" и "Пример 3b", описанные выше, комбинировали с MDI смесями 1 (табл. 5), 2 (табл. 6) и 3 (табл. 7) для того, чтобы получить двухкомпонентные системы связующих веществ по изобретению для применения в полиуретановом Cold-Vox-способе.

Всего получилось двенадцать двухкомпонентных систем связующих веществ из комбинаций композиций "Пример 1", "Пример 2", "Пример 3a" и "Пример 3b" с определенными далее MDI смесями: 1 (см. табл. 5), 2 (см. табл. 6) и 3 (см. табл. 7).

4.2. Композиции "Пример 3a" и "Пример 3b", как описано выше, комбинировали соответственно с MDI смесями 4 (табл. 8) и 5 (табл. 9) для того, чтобы получить двухкомпонентные системы связующих веществ по изобретению для применения в полиуретановом-No-Vake-способе.

Итого получилось четыре двухкомпонентных системы связующих веществ из комбинаций композиций "Пример 3a" и "Пример 3b" с определенными ниже MDI смесями: 4 (табл. 8) и 5 (табл. 9).

Таблица 5

MDI смесь 1:	Масса [кг]
MDI	75,00
Solvesso	24,70
POCl ₃	0,30

Таблица 6

MDI смесь 2	Масса [кг]
MDI	75,00
POCl ₃	0,3
Тетраэтилортосиликат (TEOS)	24,70

Таблица 7

MDI смесь 3	Масса [кг]
MDI	75,00
POCl ₃	0,3
Solvesso	24,70

Таблица 8

MDI смесь 4	Масса [кг]
MDI	75,00
Тетраэтилортосиликат (TEOS)	25,00

Таблица 9

MDI смесь 5	Масса [кг]
MDI	75,00
Solvesso	25,00

Пример 5. Получение литейного стержня полиуретановым Cold-Vox-способом.

Каждую из двенадцати двухкомпонентных систем связующих веществ из примера 4.1 применяли обычным образом для получения литейного стержня полиуретановым Cold-Vox-способом.

Полученные литейные стержни удовлетворяли всем физическим требованиям.

Свойства разложения литейных стержней оценены как особенно благоприятные.

Пример 6. Получение литейных стержней полиуретановым No-Vake-способом.

Каждую из четырех двухкомпонентных систем связующих веществ из примера 4.2 применяли обычным образом для получения литейных стержней полиуретановым No-Vake-способом.

Полученные литейные стержни удовлетворяли всем физическим требованиям.

Свойства разложения литейных стержней оценены как особенно благоприятные.

Методы испытаний.

Метод 1. Исследование для определения значения pH проб смесей (например, основной смеси, реакционной смеси или композиции фенольной смолы) 20 г пробы смеси смешивают с 160 г смеси из 20 г воды и 140 г этанола (чистого для анализа) и гомогенизируют перемешиванием. Таким образом, полученный раствор термостатируют при 20°C и определяют значение pH с помощью pH-метра, например фирмы Schott, Modell CG 842.

Метод 2. Определение содержания свободного формальдегида в [%].

Требуемые растворы

"IPA/вода":	Смесь из изопропанола (IPA) (степень чистоты: чистый для анализа) и дистиллированной воды в соотношении изопропанол:H ₂ O=3:1)
KCN раствор:	Водный KCN-раствор (KCN-концентрация: 0,1 моль/л)
Фосфатный буферный раствор:	Получение: 348 г K ₂ HPO ₄ и 136 г KH ₂ PO ₄ помещают в 1 л мерную колбу, доливают деионизированной водой до 1 л и перемешивают до образования прозрачного раствора.
Воротный буферный раствор:	Получение: 76,4 г K ₂ B ₄ O ₇ X ₂ H ₂ O (Степень чистоты: чистый для анализа) помещают в 1 л мерную колбу, доливают деионизированной водой до 1 л и перемешивают до образования прозрачного раствора.
Hg(NO ₃) ₂ раствор:	Водный Hg(NO ₃) ₂ раствор (Hg(NO ₃) ₂ -концентрация: 0,05 моль/л)
Раствор индикатора:	Раствор дифенилкарбазона в метаноле (дифенилкарбазон-концентрация: 1 масс.%)

Проведение.

При проведении метода обращают внимание на то, что навеска пробы должна соответствовать ожидаемому содержанию формальдегида, и предпочтительно ее выбирают таким образом, чтобы для титрования потребовалось примерно 10-20 мл раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. В следующей таблице содержатся ориентировочные значения для выбора веса проб

Ожидаемое содержание формальдегида [%]	Вес пробы [г]
< 0,05%	> 10 г
0,05-0,5%	10-3 г
0,5-1,0%	3-2 г

Измерение.

Определение поправки. Для каждого измерения необходимо определить поправку. Для этого помещают в 400 мл химический стакан 100 мл "IPA/вода". Перемешивают с помощью магнитной мешалки и сначала добавляют 40 мл боратного буферного раствора, затем 20 мл KCN раствора. После двух минут добавляют 5 мл фосфатного буферного раствора и 3-5 капель раствора индикатора, чтобы наблюдать окрашивание раствора.

Титруют 0,05 молярным водным раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Титрование заканчивают, когда обнаруживается изменение окраски с розово-оранжевого в фиолетовый. Окраска после достижения конца титрования по меньшей мере 10 с должна быть стабильной.

Потребность в 0,05M растворе $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ обозначают как "поправку".

Определение веса пробы и потребности в титрующем растворе.

Пробу взвешивают с помощью аналитических весов в 400 мл химическом стакане (= вес пробы) и растворяют в 100 мл "IPA/вода". Перемешивают магнитной мешалкой и сначала добавляют 40 мл боратного буферного раствора, затем 20 мл раствора KCN. pH-значение раствора должно находиться в диапазоне 9,3.

Время реакции измеряют с момента добавления раствора KCN и оно составляет 2 мин.

В конце двухминутной реакции добавляют 5 мл фосфатного буферного раствора и 3-5 капель раствора индикатора, чтобы наблюдалась окрашивание раствора.

Титруют 0,05 молярным водным раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Титрование заканчивают, когда обнаруживается изменение окраски с розово-оранжевого в фиолетовый. Окраска после достижения конца титрования по меньшей мере 10 с должна быть стабильной.

Потребность в 0,05M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ растворе отмечают как "величина расхода".

Вычисление.

Содержание свободного формальдегида [в мас.%] вычисляют по следующей формуле:

$$\text{Свободный формальдегид [мас.\%]} = (\text{Поправка [мл]} - \text{Величина расхода [мл]}) \times 0,294[\text{г/мл}] / \text{Вес пробы [г]}$$

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция фенольной смолы для применения в полиуретановом Cold-Box- и/или No-Bake-способе, включающая

орто-конденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или свободными метилольными группами в общем количестве от 40 до 60 мас.% по отношению к общей массе композиции фенольной смолы;

свободный формальдегид в количестве менее 0,1 мас.% по отношению к общей массе композиции фенольной смолы;

один или более продуктов реакции формальдегида с одним или более соединениями типа С-Н-кислотного реагента, где соединение типа С-Н-кислотного реагента представляет собой β-дикарбонильное соединение;

дополнительные компоненты в общем количестве по меньшей мере 38 мас.%, где дополнительные компоненты включают одно или более С-Н-кислотных соединений, и/или растворитель, выбранный из группы, состоящей из алкиловых сложных эфиров жирных кислот, алкилсиликатов, олигомеров алкилсиликатов и их смесей, где С-Н-кислотное соединение представляет собой β-дикарбонильное соединение,

при этом количество воды в композиции фенольной смолы составляет не более 1,0 мас.% по отношению к общей массе композиции фенольной смолы, и

общее количество продуктов реакции формальдегида с одним или более соединениями типа С-Н-кислотного реагента составляет более 0,1 мас.%.

2. Композиция по п.1, в которой несколько или по меньшей мере одно β-дикарбонильное соединение, соответствующее С-Н-кислотному соединению, идентично нескольким или одному β-дикарбонильному соединению, соответствующему С-Н-кислотному реагенту.

3. Композиция по п.1 или 2, в которой несколько или по меньшей мере одно β-дикарбонильное соединение выбрано из группы, состоящей из диалкилмалонатов, предпочтительно диэтилмалоната и ди-

метилмалоната.

4. Композиция по одному из предшествующих пунктов, включающая орто-конденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или свободными метилольными группами в общем количестве от 40 до 60 мас.%;

свободный формальдегид в количестве менее 0,1 мас.%, предпочтительно менее 0,08 мас.%, особенно предпочтительно менее 0,05 мас.%, по отношению к общей массе композиции фенольной смолы;

один или более продуктов реакции формальдегида с одним или более β -дикарбонильным соединением в количестве более 0,1 мас.%;

дополнительные компоненты в общем количестве по меньшей мере 38 мас.%,

в которой дополнительные компоненты включают растворитель, выбранный из группы, состоящей из алкиловых сложных эфиров жирных кислот, алкилсиликатов, олигомеров алкилсиликатов и их смесей.

5. Композиция по одному из предшествующих пунктов, в которой орто-конденсированный фенольный резол имеет отношение общего количества этерифицированных и/или свободных метилольных групп к количеству ароматических колец в диапазоне от 0,2:1 до 2:1, предпочтительно в диапазоне от 0,3:1 до 1,2:1, особенно предпочтительно в диапазоне от 0,34:1 до 0,7:1.

6. Двухкомпонентная система связующих веществ для применения в полиуретановом Cold-Box- и/или No-Bake-способе, состоящая из

композиции фенольной смолы по одному из предшествующих пунктов в качестве компонента фенольной смолы; и

полиизоцианатного компонента, включающего полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами в молекуле.

7. Применение β -дикарбонильного соединения в качестве акцептора формальдегида для получения композиции фенольной смолы для применения в полиуретановом Cold-Box- и/или No-Bake-способе по любому из пп.1-5.

8. Способ получения композиции фенольной смолы по любому из пп.1-5, включающий стадии:

получение или обеспечение основной смеси, включающей орто-конденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или свободными метилольными группами; и

свободный формальдегид в количестве более 0,25 мас.% по отношению к общей массе основной смеси,

в которой основная смесь содержит не более 2 мас.% воды;

смешивание основной смеси с одним или более β -дикарбонильным соединением с формированием реакционной смеси и реагирование свободного формальдегида с одним или более β -дикарбонильным соединением с образованием одного или более продуктов реакции, при этом β -дикарбонильные соединения находятся в молярном избытке по отношению к общему количеству свободного формальдегида в смеси,

при этом реакционная смесь содержит не более 2 мас.% воды; и затем

добавление дополнительных компонентов с получением композиции фенольной смолы, где дополнительные компоненты включают одно или более С-Н-кислотных соединений, и/или растворитель, выбранный из группы, состоящей из алкиловых сложных эфиров жирных кислот, алкилсиликатов, олигомеров алкилсиликатов и их смесей, где С-Н-кислотное соединение представляет собой β -дикарбонильное соединение.

9. Способ по п.8, в котором получение основной смеси включает стадии: реагирование одного или более фенольных мономеров с формальдегидом, при этом молярное отношение общего количества формальдегида к количеству фенольных мономеров находится в диапазоне от 1,3:1 до 2:1.

10. Способ по одному из пп.8 или 9, в котором реакция свободного формальдегида с одним или более β -дикарбонильным соединением с образованием одного или более продуктов реакции происходит при температуре в диапазоне от 80 до 126°C, предпочтительно при температуре в диапазоне от 80 до 100°C.

11. Способ по одному из пп.8-10, в котором молярное отношение общего количества β -дикарбонильного соединения к общему количеству формальдегида в реакционной смеси составляет более 2:1, предпочтительно более 3:1.

12. Способ по одному из пп.8-11, в котором реакцию свободного формальдегида с одним или более β -дикарбонильным соединением с образованием одного или нескольких продуктов реакции проводят до достижения момента, когда 50 мол.% содержащегося в основной смеси свободного формальдегида прореагирует, предпочтительно до достижения момента, когда 70 мол.% содержащегося в основной смеси свободного формальдегида прореагирует, и/или

до достижения момента, когда в реакционной смеси содержание свободного формальдегида составляет менее 0,2 мас.%, предпочтительно менее 0,16 мас.%, особенно предпочтительно менее 0,1 мас.% по отношению к общей массе реакционной смеси.

13. Способ получения двухкомпонентной системы связующих веществ, включающий стадии:

обеспечение композиции фенольной смолы по одному из пп.1-5 или получение композиции фенольной смолы способом по одному из пп.8-12 в качестве компонента фенольной смолы; и

сочетание обеспеченного или полученного компонента фенольной смолы с полиизоцианатным компонентом, включающим полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами в молекуле, с получением двухкомпонентной системы связующих веществ.

14. Способ получения подающего элемента, литейной формы или литейного стержня из смеси формовочного материала, в которой смесь формовочного материала связана с помощью двухкомпонентной системы связующих веществ по п.6, где способ представляет собой полиуретановый Cold-Box- и/или No-Vac-способ.

