

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038564**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.09.15

(21) Номер заявки
201991323

(22) Дата подачи заявки
2017.11.28

(51) Int. Cl. **B22C 1/22** (2006.01)
B22C 9/02 (2006.01)
B22C 1/00 (2006.01)

(54) **АМИНОКИСЛОТОСОДЕРЖАЩАЯ СМЕСЬ ФОРМОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ЛИТЕЙНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

(31) **10 2016 123 051.0**

(32) **2016.11.29**

(33) **DE**

(43) **2019.10.31**

(86) **PCT/EP2017/080602**

(87) **WO 2018/099887 2018.06.07**

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

(72) Изобретатель:
**Диас-Фернандес Хайме (ES), Зеельбах
Вольфганг (DE)**

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

(56) DE-A1-2353642
JP-B2-3175045
GB-A-1075619

(57) Настоящее изобретение относится к смеси формовочных материалов для изготовления формованных изделий для литейной промышленности, в частности для изготовления литейных форм, стержней или питателей для литейной промышленности, которая содержит А) один или несколько сыпучих огнеупорных наполнителей, В) систему связующего, содержащую i) формальдегид, донор формальдегида и/или предконденсаты формальдегида и ii) аминокислоту. Настоящее изобретение относится к использованию аминокислот в смеси формовочных материалов для изготовления формованных изделий для литейной промышленности или для изготовления формованных изделий для литейной промышленности, способу изготовления смеси формовочных материалов и способу изготовления формованных изделий для литейной промышленности.

038564 B1

038564

B1

Настоящее изобретение относится к смеси формовочных материалов для изготовления формованных изделий для литейной промышленности, формованным изделиям для литейной промышленности, использованию аминокислот в смеси формовочных материалов для изготовления формованных изделий для литейной промышленности или к изготовлению формованных изделий для литейной промышленности, способу изготовления смеси формовочных материалов и способу изготовления формованных изделий для литейной промышленности.

В литейной промышленности расплавленные материалы, черные металлы или цветные металлы преобразуются в формованные объекты, имеющие определенные свойства заготовки. Для придания формы формованным изделиям иногда сначала необходимо изготавливать очень сложные литейные формы для размещения расплава металла. Литейные формы подразделяются на непостоянные формы, которые разрушаются после каждой операции литья, и постоянные формы, с помощью которых в каждом случае можно изготавливать большое количество формованных изделий. Непостоянные формы обычно состоят из огнеупорного сыпучего формовочного материала, который затвердевает с помощью отверждаемого связующего.

Негативами являются формы, которые содержат полость, которая должна быть заполнена во время операции литья, чтобы предоставить отливку, которая должна быть произведена. При изготовлении формы в формовочном материале формируется полость с помощью модели отливки, которая должна быть произведена. Внутренние контуры представлены стержнями, которые выполнены в отдельном стержневом ящике.

Для изготовления литейных форм могут использоваться как органические, так и неорганические связующие, отверждение которых может осуществляться холодными или горячими способами. Холодный способ здесь представляет собой способ, в котором отверждение осуществляют по существу при комнатной температуре без нагревания смеси формовочных материалов. Отверждение здесь обычно происходит посредством химической реакции, которая может, например, инициироваться газообразным катализатором, пропускаемым через смесь формовочных материалов, которую нужно отверждать, или жидким катализатором, добавляемым в смесь формовочных материалов. В случае горячих способов смесь формовочных материалов после формования нагревают до достаточно высокой температуры, например, для удаления растворителя, присутствующего в связующем, или для инициирования химической реакции, посредством которой связующее отверждается сшиванием.

Изготовление литейных форм можно выполнить при помощи наполнителя сначала смешанного с системой связующего, так что зерна огнеупорного наполнителя покрываются тонкой пленкой системы связующего. Смесь формовочных материалов, полученная из наполнителя и системы связующего, затем может быть введена в соответствующую форму и дополнительно уплотнена для достижения достаточной прочности литейной формы. Литейная форма впоследствии отверждается. Когда литейная форма достигла по меньшей мере определенной начальной прочности, ее можно извлечь из формы.

В настоящее время органические связующие, такие как полиуретановые смолы, фурановые смолы, фенольные смолы или карбамидоформальдегидные смолы, в случае которых отверждение связующего осуществляется путем добавления катализатора, часто используются для изготовления литейных форм.

Способы, в которых отверждение смеси формовочных материалов осуществляют с помощью нагревания или последующего добавления катализатора, имеют преимущество в том, что обработка смеси формовочных материалов не подлежит каким-либо особым ограничениям во времени. Смесь формовочных материалов может сначала изготавливаться в относительно больших количествах, которые затем перерабатываются в течение относительно длительного периода времени, обычно в течение нескольких часов. Отверждение смеси формовочных материалов происходит только после формования, и требуется быстрая реакция. Литейная форма может быть извлечена из формовочного инструмента непосредственно после отверждения, так что может быть реализовано короткое время цикла.

При изготовлении литейных форм для больших отливок, например блоков цилиндров судовых дизелей или крупных частей машин, таких как ступицы роторов для ветряных электростанций, в основном используются "связующие без спекания". В "способе без спекания" огнеупорный основной формовочный материал (например, песок) часто в первую очередь покрывается катализатором (отвердителем), затем добавляется связующее и равномерно распределяется смешиванием по зернам огнеупорного основного формовочного материала, ранее покрытого катализатором. В этом способе часто используются смесители непрерывного проточного действия. Полученная смесь формовочных материалов может быть затем отформована для получения формованного изделия. Поскольку связующее и катализатор равномерно распределены в смеси формовочных материалов, отверждение происходит в значительной степени равномерно даже в случае больших формованных изделий.

В качестве альтернативы, огнеупорный основной формовочный материал (например, песок) можно сначала смешать со связующим, а затем можно добавить отвердитель в "способе без спекания". В этом варианте способа может происходить частичное отверждение или сшивание связующего, которое может привести к неоднородному формовочному материалу, в частности, при изготовлении литейных форм для больших отливок из-за частичной, локально избыточной концентрации отвердителя.

"Классические" связующие без спекания часто основаны на фурановых смолах или фенольных

смолах или фуран/фенольных смолах. Они часто продаются как системы (наборы), в которых один компонент содержит в себе реактивную фурановую смолу, или фенольную смолу, или фуран/фенольную смолу, а другой компонент содержит кислоту, причем кислота действует как катализатор для отверждения реактивного компонента смолы.

Фурановые смолы и фенольные смолы демонстрируют очень хорошие дезинтеграционные свойства при литье. Фурановая смола или фенольная смола разлагается под действием тепла жидкого металла, и прочность литейной формы теряется. Поэтому после литья стержни могут быть удалены из полостей, при необходимости, после предварительного встряхивания отливки.

"Фурановые связующие без спекания" содержат реактивные фурановые смолы, которые обычно содержат в качестве основного компонента фурфуроловый спирт. Фурфуроловый спирт может вступать в реакцию с самим собой в присутствии кислотного катализатора и образовывать гомополимер. Для изготовления фурановых связующих без спекания обычно не используется один фурфуроловый спирт, вместо этого к фурфуроловому спирту добавляются дополнительные соединения, такие как формальдегид, которые полимеризуются в смолу. Другие компоненты, которые влияют на свойства смолы, например ее эластичность, также могут быть добавлены к смолам. Например, меламина и карбамид могут быть добавлены для связывания любого свободного формальдегида.

Фурановые связующие без спекания обычно готовят, сначала изготавливая предконденсаты, например, карбида, формальдегида и фурфуролового спирта в кислых условиях. Эти предконденсаты затем разбавляются фурфуроловым спиртом.

Это также возможно для реакции только карбамида и формальдегида. Так образуются КФ смолы ("карбамидоформальдегидные" смолы, "аминопластики"). Обычно они впоследствии разбавляются фурфуроловым спиртом. Преимуществами этого способа изготовления являются высокая гибкость/вариабельность в ассортименте продукции и низкие затраты, поскольку эти способы представляют собой способы холодного смешивания.

Резольные смолы также могут быть использованы для получения фуран/фенольных связующих без спекания. Резольные смолы получают путем полимеризации смесей фенола и формальдегида. Эти резольные смолы затем часто разбавляются большим количеством фурфуролового спирта.

Фурановые связующие без спекания отверждаются с помощью кислоты. Эта кислота катализирует сшивание реактивной фурановой смолы. Следует отметить, что отверждение можно контролировать с помощью количества кислоты, причем количество кислоты, необходимое для установления конкретного времени отверждения, зависит от связующего и подвергается влиянию таких факторов, как pH связующего и тип кислоты.

В качестве кислот часто используются ароматические сульфоновые кислоты, фосфорная кислота, метансульфоновая кислота и серная кислота. В некоторых определенных случаях используются их комбинации, иногда также в сочетании с другими карбоновыми кислотами. Кроме того, к фурановому связующему без спекания могут быть добавлены конкретные "замедлители отверждения".

Фенольные смолы в качестве второй большой группы отверждаемых связующих без спекания, катализируемых кислотой, содержат в качестве реактивного компонента смолы, резольные смолы, то есть фенольные смолы, которые были подготовлены с использованием молярного избытка формальдегида. По сравнению с фурановыми смолами фенольные смолы демонстрируют более низкую реакционную способность и требуют сильных сульфоновых кислот в качестве катализаторов.

Связующие без спекания в течение некоторого времени использовались для изготовления форм и стержней для крупногабаритных и одиночных формованных изделий. Эти системы холодного отверждения обычно являются продуктами реакции формальдегида с фурфуроловым спиртом, фенолом и/или карбамидом.

Смеси формовочных материалов на основе формальдегида обычно имеют очень хорошие свойства. В частности, в литейной промышленности часто используются смешанные фенол/фуран/формальдегидные смолы, карбамид/формальдегидные смолы и фуран/формальдегидные смолы.

Патент US 3644274 относится, главным образом, к способу без спекания с использованием конкретных смесей кислотных катализаторов для отверждения смол фурфуролового спирта-формальдегида-карбамида.

Патент US 3806491 относится к связующим, которые можно использовать в способе "без спекания". Используемые там связующие содержат продукты реакции параформальдегида с конкретными кетонами в основной среде, а также фурфуроловый спирт и/или фурановые смолы.

Патент US 5491180 описывает связующие смолы, которые подходят для использования в способе без спекания. Используемые здесь связующие основаны на 2,5-бис(гидроксиметил) фуране или метиловых или этиловых эфирах 2,5-бис(гидроксиметил) фурана, причем связующие содержат от 0,5 до 30 мас.% воды и обычно высокое содержание фурфуролового спирта.

Патент EP 0540837 предлагает низкоэмиссионные связующие холодного отверждения на основе фурановых смол и лигнина из органосольвентного способа. Описанные там фурановые смолы содержат высокую долю мономерного фурфуролового спирта.

В патенте DE 19856778 описаны холодные связующие смолы, которые получают реакцией альде-

гидного компонента, кетонового компонента и компонента, состоящего по существу из фурфурилового спирта.

Патент EP 1531018 относится к системам литейного связующего без спекания, состоящего из фурановой смолы и конкретных кислотных отвердителей. Описанные здесь системы связующего предпочтительно содержат от 60 до 80 мас.% фурфурилового спирта.

Патент US 2016/0158828 A1 описывает изготовление литейных форм с помощью способа быстрого прототипирования. Смеси формовочных материалов, описанные в документе, могут содержать А) по меньшей мере один огнеупорный наполнитель и В) систему связующего, где система связующего может содержать: i) формальдегид и ii) термореактивную смолу, сахарид, синтетический полимер, соль, белок или неорганический полимер.

Патент EP 1595618 B1 описывает способ изготовления керамической шаблонной формы. Для изготовления формы используется шликер, который содержит керамические частицы, связующее и флюидизатор. Флюидизатор может содержать аминокислоты, полиакрилаты аммония или трехкислотные карбоксилы, имеющие спиртовые группы.

Патент DE 60005574 T2 относится к способу изготовления теплоизоляционных корпусов. Теплоизоляционные корпуса, описанные в документе, содержат минеральную вату и связующее на основе формальдегид-фенольной смолы.

Патент US 3296666 А описывает способ изготовления литейных форм. В этом документе в качестве альтернативных связующих по отношению к фенолформальдегидным смолам используются материалы из синтетических смол, натуральные смолы, каучук, белки, углеводы или яичные белки.

Патент US 5320157 А описывает способ изготовления стержня, в котором смесь формовочных материалов, используемая для изготовления стержня, содержит в качестве связующего желатин.

При изготовлении формованных изделий (например, питателей, литейных форм или стержней) для литейной промышленности выгодно, чтобы система связующего после отверждения имела высокую прочность. Хорошая прочность особенно важна для изготовления сложных тонкостенных форм и для безопасного обращения с ними.

Следовательно, целью настоящего изобретения было создание смеси формовочных материалов, которая может быть использована для изготовления формованных изделий в литейной промышленности и которая имеет улучшенную прочность.

Эта цель была достигнута согласно изобретению с помощью смеси формовочных материалов для изготовления формованных изделий для литейной промышленности, которая содержит

- А) один или несколько сыпучих огнеупорных наполнителей, и
- Б) систему связующего, содержащую
 - i) формальдегид, донор формальдегида и/или предконденсаты формальдегида, и
 - ii) аминокислоту.

Неожиданно было обнаружено, что формованные изделия для литейной промышленности имеют улучшенную прочность, когда они изготавливаются из смеси формовочных материалов согласно изобретению. Добавление аминокислоты в систему связующего, содержащую формальдегид, донор формальдегида и/или предконденсаты формальдегида, в этом случае неожиданно улучшило прочность полученного из них формованного изделия по сравнению с формованными изделиями, которые были изготовлены в идентичных условиях из смесей формовочных материалов, имеющих тот же состав, но без добавления аминокислоты.

Также неожиданно было обнаружено, что формованные изделия, полученные из смеси формовочных материалов согласно изобретению, дополнительно имеют более низкое содержание свободного формальдегида. Формальдегид имеет резкий запах и токсичен в высоких концентрациях. Поэтому предпочтительно, чтобы формованные изделия имели меньше свободного формальдегида и не выделяли формальдегид в окружающую среду, в частности, когда многие формованные изделия хранятся в ограниченном пространстве, в противном случае существует риск превышения максимальной концентрации на рабочем месте (MWC) для формальдегида. Выделение формальдегида из смеси формовочных материалов согласно изобретению до и во время отверждения может неожиданно также быть уменьшено добавлением аминокислот.

Чтобы снизить содержание свободного формальдегида в смесях формовочных материалов или в формах, полученных из смесей формовочных материалов, естественно, была также возможность добавлять меньшее количество формальдегида, донора формальдегида и/или предконденсатов формальдегида в систему связующего. Однако это приводит к значительному ухудшению свойств (в частности, прочности) формованных изделий, полученных из смесей формовочных материалов.

Чтобы снизить концентрацию свободного формальдегида в смесях формовочных материалов или в формованных изделиях, изготовленных из смесей формовочных материалов, до сих пор в качестве поглотителя формальдегида обычно использовался карбамид. Однако по сравнению с карбамидом аминокислоты, кроме того, имеют преимущество в том, что содержание азота в смеси формовочных материалов или в полученных из нее формованных изделиях может быть уменьшено, поскольку аминокислоты согласно изобретению являются более эффективными поглотителями формальдегида. Кроме того, при

использовании карбамида не должно наблюдаться значительного улучшения, а скорее снижение прочности. Кроме того, при использовании карбамида в качестве поглотителя формальдегида нередко образуются продукты реакции, которые не являются стабильными в смеси и приводят к помутнению и выпадению в осадок.

В частности, при литье чугуна и стали, особенно при литье нержавеющей стали, очень низкое общее содержание азота является желательным, поскольку азот может привести к дефектам литья. Для использования в области литья стали, а также литья серого чугуна, связующее должно иметь очень низкое общее содержание азота, так как поверхностные дефекты, например "газовые пузыри", возникают как дефекты литья из-за высокого содержания азота.

Согласно изобретению формованные изделия для литейной промышленности предпочтительно представляют собой питатели, литейные формы или стержни для литейной промышленности.

В качестве сыпучих огнеупорных наполнителей можно использовать все дисперсные наполнители, которые обычно используются для изготовления формованных изделий (в частности, питателей, литейных форм и стержней) для литейной промышленности, например кварцевый песок и специальные пески. Выражение "специальный песок" охватывает природные минеральные пески, а также спеченные и расплавленные продукты, которые изготавливаются в форме частиц или превращаются в форму частиц посредством дробления, измельчения и операций классификации, или неорганические минеральные пески, образованные с помощью других физико-химических способов, которые используются в качестве основных формовочных материалов вместе с обычными литейными связующими для изготовления питателей, стержней и форм.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения особое предпочтение отдается смеси формовочных материалов согласно изобретению, в которой один, по меньшей мере один из нескольких или всех сыпучих огнеупорных наполнителей выбран из группы, состоящей из кварцевого песка, расплавленного кварцевого песка, оливинового песка, хромомagneзитовых гранул, силикатов алюминия, в частности J-песка и керфалитов, тяжелых минералов, в частности хромита, цирконового песка и R-песка, промышленной керамики, в частности Cerabeads, шамота, M-песка, Alodur, бокситовых песков и карбида кремния, полевых шпатсодержащих песков, андалузитовых песков, пустотелых сфер из α -оксида алюминия, шариков из летучей золы, золы оболочки рисового зерна, пеностекла, ячеистого стекла, вспученного перлита, частиц типа ядро-оболочки, полых микросфер, летучей золы и дополнительных специальных песков.

Согласно изобретению предпочтение отдается смесям формовочных материалов, в которых один, по меньшей мере один из нескольких или всех сыпучих огнеупорных наполнителей имеет средний диаметр частиц d_{50} в диапазоне от 0,001 до 5 мм, предпочтительно в диапазоне от 0,01 до 3 мм, особенно предпочтительно в диапазоне от 0,02 до 2,0 мм. Средний диаметр частиц d_{50} определяется в соответствии с DIN 66165-2, F и DIN ISO 3310-1.

Согласно настоящему изобретению предпочтение также отдается смесям формовочных материалов, в которых соотношение общего веса сыпучих огнеупорных наполнителей к общему весу других компонентов смеси формовочных материалов находится в диапазоне от 100:5 до 100:0,1, предпочтительно от 100:3 до 100:0,4, особенно предпочтительно от 100:2 до 100:0,6.

Предпочтение также отдается смесям формовочных материалов согласно изобретению, в которых объемная плотность смеси всех твердых веществ смеси формовочных материалов составляет 100 г/л или более, предпочтительно 200 г/л или более, особенно предпочтительно 1000 г/л или более.

Согласно изобретению предпочтение отдается смесям формовочных материалов, в которых система связующего дополнительно содержит:

(а) фенолы, в частности фенол, о-крезол, р-крезол, 3,5-ксиленол или резорцинол, или предконденсаты фенолов, в частности резольные смолы,

(b) производные фурана и/или фурфуроловый спирт или предконденсаты производных фурана и/или фурфуролового спирта,
и/или

(с) карбамид или производные карбамида или предконденсаты карбамида или производных карбамида.

В предпочтительном варианте выполнения настоящей смеси формовочных материалов по настоящему изобретению система связующего во время изготовления формованных изделий смешивается с отвердителем, который инициирует отверждение связующего. Отвердитель обычно представляет собой кислоту, предпочтительно по меньшей мере одну органическую или неорганическую кислоту, особенно предпочтительно ароматическую сульфоновую кислоту (в частности, пара-толуолсульфоновую и/или ксилосульфоновую кислоту), фосфорную кислоту, метансульфоновую кислоту, серную кислоту, одну или несколько карбоновых кислот или их смеси.

В альтернативном предпочтительном варианте осуществления особое предпочтение отдается смесям формовочных материалов согласно изобретению, в которых система связующего является термически отверждаемой.

Особое предпочтение отдается смесям формовочных материалов согласно изобретению, в которых

связующее дополнительно содержит

(а) фенолы, в частности фенол, о-крезол, р-крезол, 3,5-ксиленол или резорцинол, или предконденсаты фенолов, в частности резольные смолы, и

(b) производные фурана, и/или фурфуроловый спирт, или предконденсаты производных фурана и/или фурфуролового спирта.

В результате во время отверждения образуются формовочные материалы, связанные фенолом/фурфуроловым спиртом/формальдегидной смолой. Таким образом, согласно изобретению предпочтение отдается отверждаемой системе связующего, дающей фенол/фурфуроловый спирт/формальдегидную смолу, особенно предпочтительно отверждаемой, чтобы дать высокополимерную и твердую фенол/фурфуроловый спирт/формальдегидную смолу. Согласно изобретению отверждение этих систем предпочтительно осуществляют путем добавления отвердителя, где отвердитель представляет собой органическую или неорганическую кислоту, особенно предпочтительно ароматическую сульфоновую кислоту (в частности, пара-толуолсульфоновую или ксилосульфоновую кислоту или смеси пара-толуолсульфоновой кислоты и ксилосульфоновой кислоты), фосфорную кислоту, метансульфоновую кислоту, серную кислоту, одну или несколько карбоновых кислот или смеси вышеуказанных кислот.

Особое предпочтение отдается смесям формовочных материалов согласно изобретению, в которых связующее дополнительно содержит производные фурана, и/или фурфуроловый спирт, или предконденсаты производных фурана и/или фурфуролового спирта. В результате во время отверждения образуются формовочные материалы, связанные фурфуроловым спиртом/формальдегидной смолой. Таким образом, согласно изобретению предпочтение отдается отверждаемой системе связующего, дающей фурфуроловый спирт/формальдегидную смолу, предпочтительно отверждаемую для чтобы дать высокополимерную и фурфуроловый спирт/твердую формальдегидную смолу.

Особое предпочтение отдается смесям формовочных материалов согласно изобретению, в которых связующее дополнительно содержит карбамид, или производные карбамида, или предконденсаты карбамида, или производные карбамида. Это приводит к образованию формовочных материалов, связанных с карбамидом/формальдегидной смолой, во время отверждения. Таким образом, в соответствии с изобретением предпочтение отдается системе связующего, которая отверждается для получения карбамида/формальдегидной смолы, предпочтительно отверждаемой для получения высокополимерной и твердого карбамида/формальдегидной смолы. Согласно изобретению отверждение этих систем предпочтительно осуществляют путем нагревания в присутствии латентного отвердителя (теплый ящик) или путем добавления отвердителя, где отвердитель представляет собой органическую или неорганическую кислоту, особенно предпочтительно ароматическую сульфокислоту (в частности, пара-толуолсульфоновая кислота или ксилосульфоновая кислота или смеси пара-толуолсульфоновой кислоты и ксилосульфоновой кислоты), фосфорную кислоту, метансульфокислоту, серную кислоту, одну или несколько карбоновых кислот или смеси вышеуказанных кислот.

Особое предпочтение отдается смесям формовочных материалов согласно изобретению, в которых связующее дополнительно содержит i) карбамид или производные карбамида или предконденсаты карбамида или производные карбамида и ii) производные фурана и/или фурфуроловый спирт или предконденсаты производных фурана и/или фурфуролового спирта. Это приводит к образованию формовочных материалов, связанных с карбамидом/фурфуроловым спиртом/формальдегидной смолой во время отверждения. Таким образом, согласно изобретению предпочтение отдается системе связующего, отверждаемой для получения карбамида/фурфуролового спирта/формальдегидной смолы, предпочтительно отверждаемой для получения высокополимерной и твердого карбамида/фурфуролового спирта/формальдегидной смолы. Согласно изобретению отверждение этих систем предпочтительно осуществляют путем нагревания в присутствии латентного отвердителя (теплый ящик) или путем добавления отвердителя, где отвердитель представляет собой органическую или неорганическую кислоту, особенно предпочтительно ароматическую сульфокислоту (в частности, пара-толуолсульфоновая кислота или ксилосульфоновая кислота или смеси пара-толуолсульфоновой кислоты и ксилосульфоновой кислоты), фосфорную кислоту, метансульфокислоту, серную кислоту, одну или несколько карбоновых кислот или смеси вышеуказанных кислот.

Особое предпочтение отдается смесям формовочных материалов согласно изобретению, в которых связующее дополнительно содержит i) карбамид или производные карбамида или предконденсаты карбамида или производных карбамида, ii) производные фурана и/или фурфуроловый спирт или предконденсаты производных фурана и/или фурфуролового спирта и iii) фенолы, в частности фенол, о-крезол, р-крезол, 3,5-ксиленол или резорцин или предконденсаты фенолов, в частности резольные смолы. Это приводит к образованию формовочных материалов, связанных карбамидом/фурфуроловым спиртом/фенолом/формальдегидной смолой во время отверждения. Таким образом, согласно изобретению, предпочтение отдается системе связующего, отверждаемой для получения карбамида/фурфуролового спирта/фенола/формальдегидной смолы, предпочтительно отверждаемой для получения смолы с высоким содержанием полимера и твердого карбамида/фурфуролового спирта/фенола/формальдегида. Согласно изобретению отверждение этих систем предпочтительно осуществляют путем нагревания в присутствии латентного отвердителя (теплый ящик) или путем добавления отвердителя, где отвердитель

представляет собой органическую или неорганическую кислоту, особенно предпочтительно ароматическую сульфокислоту (в частности, пара-толуолсульфоновая кислота или ксилосульфоновая кислота или смеси пара-толуолсульфоновой кислоты и ксилосульфоновой кислоты), фосфорную кислоту, метансульфоновую кислоту, серную кислоту, одну или несколько карбоновых кислот или смеси вышеуказанных кислот.

Таким образом, согласно изобретению, предпочтение отдается формовочным материалам, в которых система связующего отверждаемая для получения

- i) фенола/фурфурилового спирта/формальдегидной смолы,
- ii) фурфурилового спирта/формальдегидной смолы,
- iii) карбамида/формальдегидной смолы,
- iv) карбамида/фурфурилового спирта/формальдегидной смолы или
- v) карбамида/фурфурилового спирта/фенола/формальдегидной смолы.

Предпочтение отдается смесям формовочных материалов согласно изобретению, в которых аминокислота выбрана из группы, состоящей из аланина, глицина, изолейцина, метионина, пролина, валина, гистидина, фенилаланина, триптофана, тирозина, аспарагина, глутамина, цистеина, метионина, серина, треонина, тирозина, лизина, аргинина и гистидина, предпочтительно выбранные из группы, состоящей из глицина, глутамина, аланина, валина и серина.

Наши собственные исследования показали, что аминокислоты глицин, глутамин, аланин, валин и серин, в частности, проявляют хорошие свойства при использовании в смесях формовочных материалов согласно изобретению. Прочность формованных изделий, изготовленных из смесей формовочных материалов, может быть особенно хорошо улучшена путем добавления этих аминокислот без ухудшения других свойств изготовленных формованных изделий или смеси формовочных материалов. Кроме того, содержание свободного формальдегида в смеси формовочных материалов и в формованных изделиях, изготовленных из смеси формовочных материалов, может быть уменьшено. Среди аминокислот особенно предпочтительной является глицин.

Предпочтение отдается смесям формовочных материалов согласно изобретению, в которых аминокислота представляет собой α -аминокислоту.

Предпочтение также отдается смеси формовочных материалов согласно изобретению, в которой доля всех аминокислот в смеси формовочных материалов составляет от 0,005 до 5,0 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 2,0 мас.%, особенно предпочтительно от 0,03 до 1,0 мас.%, в расчете на содержание твердых веществ в общей смеси формовочных материалов.

В наших собственных исследованиях было обнаружено, что смеси формовочных материалов согласно изобретению обладают особенно хорошими свойствами, когда доля всех аминокислот в смеси формовочных материалов находится в вышеуказанных пределах. Когда доли аминокислот в смеси формовочных материалов слишком малы, возможно, что прочность формованных изделий, изготовленных из смесей формовочных материалов, не будет улучшена в достаточной степени и/или количество свободного формальдегида не уменьшится. В случае чрезмерно высоких долей аминокислот дальнейшего улучшения свойств не наблюдается.

Предпочтение также отдается смеси формовочных материалов согласно изобретению, в которой молярное соотношение всех аминокислот к доступному формальдегиду составляет от 4:1 до 1:0,5, предпочтительно от 3:1 до 1:0,9, особенно предпочтительно от 2,5:1 до 1:1.

В наших собственных исследованиях было обнаружено, что смеси формовочных материалов согласно изобретению, обладают особенно хорошими свойствами, когда молярное соотношение всех аминокислот к доступному формальдегиду находится в диапазонах, указанных выше. В частности, прочность формованных изделий, изготовленных из смесей формовочных материалов, и доля свободного формальдегида в смесях формовочных материалов или изготовленных из них формованных изделий показывают особенно хорошие свойства при соблюдении указанных диапазонов.

Предпочтение также отдается смеси формовочных материалов согласно изобретению, в которой доноры формальдегида и/или предконденсаты формальдегида выбраны из группы, состоящей из параформальдегида, гексаметилентетрамина, триоксана, метилоламина и метилоламиновых производных, таких как триметилолмеламин или гексаметилолмеламин.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения смесь формовочных материалов не содержит каких-либо белков или пептидов, например дипептидов, трипептидов, тетрапептидов, пентапептидов или высших пептидов. Также было обнаружено, что некоторые варианты выполнения настоящего изобретения имеют преимущества, когда в качестве аминокислоты используется не аспарагиновая кислота, а другая аминокислота, предпочтительно глицин, глутамин, аланин, валин и/или серин.

В дополнительном аспекте настоящего изобретения представлены формованные изделия для литейной промышленности, изготовленные с использованием смеси формовочных материалов согласно изобретению.

Предпочтение также отдается формованному изделию согласно изобретению, в котором один или

несколько сыпучих огнеупорных наполнителей связаны отвержденным связующим, а отвержденное связующее представляет собой

- i) фенол/фурфуриловый спирт/формальдегидную смолу,
- ii) фурфуриловый спирт/формальдегидную смолу,
- iii) карбамид/формальдегидную смолу,
- iv) карбамид/фурфуриловый спирт/формальдегидную смолу

или

- v) карбамид/фурфуриловый спирт/фенол/формальдегидную смолу.

Предпочтение отдается формованному изделию согласно изобретению, в котором формованное изделие получают путем отверждения системы связующего с химической реакцией, происходящей между формальдегидом и/или предконденсатом формальдегида и

(а) фенолами, в частности фенол, о-крезол, п-крезол, 3,5-ксиленол или резорцинол, или предконденсатами фенолов, в частности резольной кислотой,

(b) производными фурана и/или фурфуриловым спиртом или предконденсатами производных фурана и/или фурфурилового спирта

и/или

(с) карбамидом или производными карбамида или предконденсатами карбамида или производных карбамида.

Дополнительный аспект настоящего изобретения предусматривает применение аминокислот (а) в смеси формовочных материалов для изготовления формованных изделий для литейной промышленности или (b) для изготовления формованных изделий литейной промышленности.

Дополнительный аспект настоящего изобретения предусматривает применение по меньшей мере одной аминокислоты в смеси формовочных материалов для литейной промышленности, в которой смесь формовочных материалов содержит формальдегид или источник формальдегида в дополнение к аминокислоте. Здесь предпочтение отдается аминокислоте, выбранной из группы, состоящей из аланина, глицина, изолейцина, метионина, пролина, валина, гистидина, фенилаланина, триптофана, тирозина, аспарагина, глутамина, цистеина, метионина, серина, треонина, тирозина, лизина, аргинина и гистидина, особенно предпочтительно, выбранные из группы, состоящей из глицина, глутамина, аланина, валина и серина.

Дополнительный аспект настоящего изобретения предусматривает использование по меньшей мере одной аминокислоты для изготовления формованных изделий, имеющих улучшенную прочность и/или пониженную тенденцию к образованию дефектов литья.

Дополнительный аспект настоящего изобретения предусматривает использование смесей формовочных материалов согласно изобретению для изготовления формованных изделий для литейной промышленности.

Дополнительный аспект в контексте настоящего изобретения относится к способу получения смеси формовочных материалов согласно изобретению, который содержит этапы, на которых:

- a) изготавливают или обеспечивают один или несколько сыпучих огнеупорных наполнителей,
- b) изготавливают или обеспечивают систему связующего, содержащую
- i) формальдегид, донор формальдегида и/или предконденсаты формальдегида и
- ii) аминокислоту,

и

- c) смешивают все компоненты.

Еще один аспект в контексте настоящего изобретения относится к способу изготовления формованного изделия для литейной промышленности, который содержит этапы, на которых:

i) изготавливают или обеспечивают смесь формовочных материалов согласно изобретению, предпочтительно с помощью способа согласно изобретению для смеси формовочных материалов согласно изобретению,

ii) формируют смесь формовочных материалов для получения неотвержденной формованного изделия и

iii) отверждают неотвержденное формованное изделие или позволяют неотвержденному формованному изделию отверждаться, так что получают формованное изделие для литейной промышленности.

В предпочтительном варианте выполнения способа согласно настоящему изобретению для изготовления формованного изделия для литейной промышленности отверждение или позволение отверждаться неотвержденному формованному изделию осуществляют путем нагревания.

В альтернативном предпочтительном варианте выполнения способа для изготовления формованного изделия для литейной промышленности отверждение или позволение отверждения осуществляют путем добавления отвердителя во время изготовления или предоставления смеси формовочных материалов согласно изобретению. Отвердитель предпочтительно представляет собой органическую или неорганическую кислоту, особенно предпочтительно сульфоновую кислоту (в частности, паратолуолсульфоновую кислоту), фосфорную кислоту, метансульфоновую кислоту, карбоновую кислоту и/или серную кислоту или их смесь.

Дополнительный аспект в контексте настоящего изобретения относится к набору для изготовления смеси формовочных материалов согласно изобретению и/или для изготовления формованного изделия согласно изобретению для литейной промышленности, предпочтительно для изготовления питателей, литейных форм или стержней для литейной промышленности, которая содержит

I) систему связывающего, как определено выше для смеси формовочных материалов согласно изобретению,

II) опционально один или несколько сыпучих огнеупорных наполнителей и

III) опционально отвердитель, предпочтительно органическую или неорганическую кислоту, особенно предпочтительно ароматическую сульфоновую кислоту (в частности, пара-толуолсульфоновую кислоту), фосфорную кислоту, карбоновую кислоту, метансульфоновую кислоту и/или серную кислоту или их смесь.

В контексте настоящего изобретения множество аспектов, указанных выше как предпочтительные, предпочтительно реализуются одновременно; особое предпочтение отдается совокупностям таких аспектов и соответствующих признаков, которые могут быть получены из прилагаемой формулы изобретения.

Настоящее изобретение будет проиллюстрировано ниже с помощью выбранных примеров.

ПРИМЕРЫ

Пример 1 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего:

0,43 г глицина (5,7 ммоль) были добавлены к 100 г коммерческой фенол-фурановой смоле холодного отверждения от Hüttenes-Albertus с обозначением ХА20 (фурфуриловый спирт:78%, свободный фенол:4,5%, содержание воды:2%, содержание свободного формальдегида:0,171% (соответствует 5,7 ммоль); получен от Hüttenes-Albertus Chemische Werke GmbH) при температуре 40°C, и смесь перемешивают в течение 60 мин. После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,09%.

Изготовление смеси формовочных материалов:

При комнатной температуре (18-22°C) и относительной влажности воздуха 40-55% 100 вес.ч. кварцевого песка H32 (Quarzwerte Frechen) были помещены в лабораторный смеситель (BOSCH), смешаны с 0,5 вес.ч. отвердителя (Aktivator 100 SR; пара-толуолсульфоновая кислота 65%, <0,5% H₂SO₄) и перемешивались в течение 30 с. Впоследствии добавляли 1,0 вес.ч. изготовленной системы связующего и смесь перемешивали в течение еще 45 с. Температура изготовленной смеси формовочных материалов составляла 18-22°C.

Изготовление (испытательных) формованных изделий:

Затем смесь формовочных материалов вводили вручную в форму образца для испытаний и уплотняли с помощью ручной пластины. В качестве образцов для испытаний были изготовлены кубовидные образцы для испытаний, имеющие размеры 220 мм × 22,36 мм × 22,36 мм, известные как образцы для испытаний Georg-Fischer.

Определение времени обработки (PT) и времени отверждения (CT):

Чтобы определить время обработки (PT) и время отверждения (CT) смеси формовочных материалов, установочное поведение наблюдали на образце для испытаний Georg-Fischer с использованием испытательного стержня в соответствии с буклетом VDG V 72.

Определение значения прочности на изгиб:

Соответствующие значения прочности на изгиб были определены в соответствии с буклетом VDG V 72. Для определения прочности на изгиб образцы для испытаний были помещены в устройство для испытания на прочность Georg-Fischer, оснащенное трехточечным гибочным устройством (DISA-Industrie AG, Schaffhausen, CH), и была измерена сила, которая привела к разрушению образцов для испытаний.

Прочность на изгиб была измерена через один час, через два часа, через четыре часа и через 24 часа после изготовления (испытательных) формованных изделий, подлежащих испытанию (хранение стержней после извлечения из формы в каждом случае при комнатной температуре 18-22°C, относительная влажность воздуха (20-55%)).

Определенные значения сведены в табл. 1.

Испытательные формованные изделия согласно изобретению, полученные из смеси формовочных материалов согласно изобретению, показывают улучшенную прочность на изгиб по сравнению с (испытательными) формованными изделиями, полученными в сравнительных примерах 1 и 2, через 24 ч без установки поведения, которое подвергается неблагоприятному воздействию. Кроме того, содержание свободного формальдегида в системе связующего согласно изобретению ниже, чем содержание свободного формальдегида в системе связующего согласно сравнительным примерам 1 и 2.

Пример 2 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 1. Однако вместо глицина было использовано 5,7 ммоль аланина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего

имела содержание свободного формальдегида 0,08%.

Пример 3 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 1. Однако вместо глицина было использовано 5,7 ммоль серина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,09%.

Пример 4 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 1. Однако вместо глицина было использовано 5,7 ммоль валина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,09%.

Сравнительный пример 1 (не согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 1. Однако вместо глицина было использовано 5,7 ммоль карбамида.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,13%.

Сравнительный пример 2 (не согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 1. Однако, глицин не добавлялся.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,15%.

Пример 5 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 1. Однако 100 г коммерческой фенол-фурановой смолы холодного отверждения от Hüttenes-Albertus, имеющей обозначение Kaltharz 7864 (фурфуроловый спирт: 40%, свободный фенол: 4%, содержание воды: 2%, содержание свободного формальдегида: 0,125% (соответствует 4,2 ммоль); полученные от Hüttenes-Albertus Chemische Werke GmbH), использовались вместо фенол-фурановой смолы холодного отверждения, имеющей обозначение ХА20, использованное в примере 1. Однако было использовано 4,2 ммоль глицина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,04%.

Определенные значения сведены в табл. 1.

Испытательные формованные изделия согласно изобретению, полученные из смеси формовочных материалов согласно изобретению, показывают улучшенную прочность на изгиб по сравнению с (испытательными) формованными изделиями, полученными в сравнительных примерах 3 и 4, через 4 ч без установки поведения, которое подвергается неблагоприятному воздействию. Кроме того, содержание свободного формальдегида в системе связующего согласно изобретению ниже, чем содержание свободного формальдегида в системе связующего согласно сравнительным примерам 3 и 4.

Пример 6 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 5. Однако вместо глицина было использовано 4,2 ммоль аланина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,05%.

Пример 7 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 5. Однако вместо глицина было использовано 4,2 ммоль серина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,06%.

Пример 8 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 5. Однако вместо глицина было использовано 4,2 ммоль валина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,05%.

Пример 9 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 5. Однако вместо глицина было использо-

вано 4,2 ммоль глутамина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,03%.

Сравнительный пример 3 (не согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 5. Однако вместо глицина было использовано 4,2 ммоль карбамида.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,12%.

Сравнительный пример 4 (не согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 5. Однако, глицин не добавлялся.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,17%.

Пример 10 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 1. Однако 100 г коммерческой фенол-фурановой смолы холодного отверждения от Hüttenes-Albertus, имеющей обозначение Kaltharz 8117 (фурфуроловый спирт: 50%, свободный фенол: 34%, содержание воды: 2%, содержание свободного формальдегида: 0,120% (соответствует 4 ммоль); полученные от Hüttenes-Albertus Chemische Werke GmbH), использовались вместо фенол-фурановой смолы холодного отверждения, имеющей обозначение ХА20, использованной в примере 1. Однако было использовано 4,0 ммоль глицина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,05%.

Определенные значения сведены в табл. 1.

Испытательные формованные изделия согласно изобретению, полученные из смеси формовочных материалов согласно изобретению, показывают улучшенную прочность на изгиб по сравнению с (испытательными) формованными изделиями, полученными в сравнительных примерах 5 и 6, через 24 ч без установки поведения, которое подвергается неблагоприятному воздействию. Кроме того, содержание свободного формальдегида в системе связующего согласно изобретению ниже, чем содержание свободного формальдегида в системе связующего согласно сравнительным примерам 6 и 5.

Пример 11 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 10. Однако вместо глицина было использовано 4,0 ммоль аланина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,05%.

Пример 12 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 10. Однако вместо глицина было использовано 4,0 ммоль серина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,08%.

Пример 13 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 10. Однако вместо глицина было использовано 4,0 ммоль валина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,07%.

Пример 14 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 10. Однако вместо глицина было использовано 4,20 ммоль глутамина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,03%.

Сравнительный пример 5 (не согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 10. Однако вместо глицина было использовано 4,0 ммоль карбамида.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,05%.

Сравнительный пример 6 (не согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 10. Однако, глицин не добавлялся.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,15%.

Пример 15 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 1. Однако 100 г коммерческой фенол-фурановой смолы холодного отверждения от Hüttenes-Albertus, имеющей обозначение Kaltharz 8500 (фурфуроловый спирт: 57%, свободный фенол: 1,1-1,8%, содержание воды: 8-10%, содержание свободного формальдегида: 0,25% (соответствует 8,3 ммоль); полученные от Hüttenes-Albertus Chemische Werke GmbH), использовались вместо фенол-фурановой смолы холодного отверждения, имеющей обозначение ХА20, использованное в примере 1. Однако было использовано 8,3 ммоль глицина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,04%.

Определенные значения сведены в табл. 1.

Испытательные формованные изделия согласно изобретению, полученные из смеси формовочных материалов согласно изобретению, показывают улучшенную прочность на изгиб по сравнению с (испытательными) формованными изделиями, полученными в сравнительных примерах 7 и 8, через 24 ч без установки поведения, которое подвергается неблагоприятному воздействию. Кроме того, содержание свободного формальдегида в системе связующего согласно изобретению ниже, чем содержание свободного формальдегида в системе связующего согласно сравнительным примерам 7 и 8.

Пример 16 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 15. Однако вместо глицина было использовано 8,3 ммоль аланина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,04%.

Пример 17 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 15. Однако вместо глицина было использовано 8,3 ммоль серина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,05%.

Пример 18 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 15. Однако вместо глицина было использовано 8,3 ммоль валина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,07%.

Пример 19 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 15. Однако вместо глицина было использовано 8,3 ммоль глутамина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,06%.

Сравнительный пример 7 (не согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 15. Однако вместо глицина было использовано 8,3 ммоль карбамида.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,19%.

Сравнительный пример 8 (не согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 15. Однако, глицин не добавлялся.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,27%.

Пример 20 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 1. Однако 100 г коммерческой фенол-фурановой смолы холодного отверждения от Hüttenes-Albertus, имеющей обозначение Kaltharz 20 (фурфуроловый спирт: 70%, содержание воды: 57%, содержание свободного формальдегида: 0,23% (соответствует 7,7 ммоль); полученные от Hüttenes-Albertus Chemische Werke GmbH), использовались вместо фенол-

фурановой смолы холодного отверждения, имеющей обозначение ХА20, использованное в примере 1. Однако было использовано 7,7 ммоль глицина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,09%.

Определенные значения сведены в табл. 1.

Испытательные формованные изделия согласно изобретению, полученные из смеси формовочных материалов согласно изобретению, показывают улучшенную прочность на изгиб по сравнению с (испытательными) формованными изделиями, полученными в сравнительных примерах 5 и 9, через 24 ч без установки поведения, которое подвергается неблагоприятному воздействию. Кроме того, содержание свободного формальдегида в системе связующего согласно изобретению ниже, чем содержание свободного формальдегида в системе связующего согласно сравнительному примеру 9.

Пример 21 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 20. Однако вместо глицина было использовано 7,7 ммоль аланина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,08%.

Пример 22 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 20. Однако вместо глицина было использовано 7,7 ммоль серина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,09%.

Пример 23 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 20. Однако вместо глицина было использовано 7,7 ммоль валина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,07%.

Сравнительный пример 9 (не согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 20. Однако, глицин не добавлялся.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,23%.

Пример 24 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего: 0,62 г глицина (8,3 ммоль) были добавлены к 100 г коммерческой фенол-фурановой смолы для теплых ящиков от Hüttenes-Albertus, имеющей обозначение "Furesan 7682" (фурфуриловый спирт: 57%, свободный фенол: 1,0-1,6%, содержание воды: 8-10%, содержание свободного формальдегида: 0,25% (соответствует 8,3 ммоль); полученные от Hüttenes-Albertus Chemische Werke GmbH), при температуре 40°C и перемешивались в течение 60 мин. После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,07%.

Изготовление смеси формовочных материалов.

При комнатной температуре (18-22°C) и относительной влажности воздуха (40-55%) 100 массовых долей кварцевого песка H32 помещают в лабораторный смеситель (BOSCH), смешанный с 0,3% отвердителя (Furedur 2) и смесь перемешивают в течение 15 с. Затем в смесь песка и отвердителя добавляют 1,5 вес.ч. смолы и перемешивают еще 150 с. Температура получаемой формовочной смеси составляет 18-22°C.

Изготовление (испытательных) формованных изделий.

Затем смесь формовочных материалов была введена вручную в форму образца для испытаний, уплотнена с помощью ручной пластины и отверждена при 220°C. В качестве образцов для испытаний были изготовлены кубовидные образцы для испытаний, имеющие размеры 220 мм × 22,36 мм × 22,36 мм, известные как образцы для испытаний Georg-Fischer.

Были изготовлены различные испытательные формованные изделия, которые отверждались в течение 15, 30, 60 или 120 с при 220°C.

Прочность на изгиб в горячем состоянии (прочность на изгиб сразу после извлечения из формы горячего (испытательного) формованного изделия) и прочность на изгиб в холодном состоянии (прочность на изгиб охлажденного (испытательного) формованного изделия через 24 ч) определяли на (испытательных) формованных изделиях, изготовленных в соответствии со способом определения, описанным в примере 1.

Результаты сведены в табл. 2.

Прочность на изгиб в холодном состоянии изготовленного (испытательного) формованного изделия

выше, чем в случае сравнительного примера 11, в котором аминокислота не была добавлена. В случае образцов, имеющих короткое время спекания (15 и 30 с), прочность на изгиб в холодном состоянии особенно высока. На прочность на изгиб в горячем состоянии не оказывается неблагоприятное влияние.

Эти результаты особенно удивительны, поскольку до сих пор предполагалось, что в случае фенол-фурановых смол с теплым ящиком, высокая прочность на изгиб (в частности, при коротком времени спекания) может быть достигнута только при высоком содержании свободного формальдегида.

Пример 25 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 24. Однако вместо глицина было использовано 8,3 ммоль аланина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида ниже 0,08%.

Результаты сведены в табл. 2.

Прочность холодной гибки изготовленного (испытательного) формованного изделия выше, чем в случае сравнительного примера 11, в котором не была добавлена аминокислота. В случае образцов, имеющих короткое время спекания (15 и 30 с) прочность на изгиб в холодном состоянии особенно высока. На прочность на изгиб в горячем состоянии не оказывается неблагоприятное влияние.

Эти результаты особенно удивительны, поскольку до сих пор предполагалось, что в случае фенол-фурановых смол с теплым ящиком высокая прочность на изгиб (в частности, при коротком времени спекания) может быть достигнута только при высоком содержании свободного формальдегида.

Пример 26 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 24. Однако вместо глицина было использовано 8,3 ммоль глутамина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида ниже 0,08%.

Результаты сведены в табл. 2.

Прочность холодной гибки изготовленного (испытательного) формованного изделия выше, чем в случае сравнительного примера 11, в котором не была добавлена аминокислота. В случае образцов, имеющих короткое время спекания (15 и 30 с), прочность на изгиб в холодном состоянии особенно высока. На прочность на изгиб в горячем состоянии не оказывается неблагоприятное влияние.

Эти результаты особенно удивительны, поскольку до сих пор предполагалось, что в случае фенол-фурановых смол с теплым ящиком высокая прочность на изгиб (в частности, при коротком времени спекания) может быть достигнута только при высоком содержании свободного формальдегида.

Пример 27 (согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 24. Однако вместо глицина было использовано 8,3 ммоль серина.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида ниже 0,08%.

Сравнительный пример 10 (не согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 24. Однако вместо глицина было использовано 8,3 ммоль карбамида.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,07%.

Сравнительный пример 11 (не согласно изобретению).

Изготовление системы связующего, смеси формовочных материалов и (испытательных) формованных изделий осуществлялось способом, аналогичным примеру 24. Однако, глицин не добавлялся.

После охлаждения системы связующего до комнатной температуры (18-22°C) система связующего имела содержание свободного формальдегида 0,18%.

Результаты

Таблица 1. Сравнение времени обработки (РТ) и времени отверждения (СТ), а также прочности на изгиб (испытательных) формованных изделий, изготовленных в примерах 1-23 и сравнительных примерах 1-9.

Пример	Добавка	Время обработ- ки РТ [мин]	Время отвержде- ния СТ [мин]	Прочность на изгиб через xx часов в [Н/см ²]			
				1 ч	2 ч	4 ч	24 ч
Пример 1	Глицин	7	11	250	300	380	460
Пример 2	Аланин	9	12	220	300	360	430
Пример 3	Серин	6	9	210	270	370	430
Пример 4	Валин	7	10	230	300	370	440
Сравнительный пример 1	Карбамид	17	27	55	165	185	200
Сравнительный пример 2	Без добавок	9	12	260	310	350	390
Пример 5	Глицин	14	20	140	240	360	380
Пример 6	Аланин	13	20	110	210	300	370
Пример 7	Серин	11	18	170	250	320	380
Пример 8	Валин	14	22	130	220	350	360
Пример 9	Глутамин	14	19	80	200	330	350
Сравнительный пример 3	Карбамид	20	32	60	140	230	290
Сравнительный пример 4	Без добавок	12	17	150	240	290	340
Пример 10	Глицин	13	19	170	310	370	390
Пример 11	Аланин	11	17	170	300	360	390
Пример 12	Серин	10	17	190	310	370	380
Пример 13	Валин	9	16	220	330	360	400
Пример 14	Глутамин	11	16	160	390	360	390
Сравнительный пример 5	Карбамид	18	28	45	175	205	256
Сравнительный пример 6	Без добавок	11	18	130	240	340	350
Пример 15	Глицин	7	10	210	320	400	480
Пример 16	Аланин	9	13	180	310	390	450
Пример 17	Серин	6	9	180	310	390	430
Пример 18	Валин	6	10	200	320	400	440
Пример 19	Глутамин	6	9	190	310	360	450
Сравнительный пример 7	Карбамид	9	14	125	295	340	370
Сравнительный пример 8	Без добавок	5	9	230	280	350	400
Пример 20	Глицин	15	19	160	260	370	440
Пример 21	Аланин	14	18	140	210	360	440
Пример 22	Серин	12	18	170	220	400	430
Пример 23	Валин	12	18	120	250	360	420
Сравнительный пример 9	Без добавок	12	18	120	250	340	400

Таблица 2. Сравнение прочности на изгиб в горячем состоянии и прочности на изгиб в холодном состоянии (испытательных) формованных изделий, изготовленных в примерах с 24 по 26 и в сравнительном примере 11.

	Прочность на изгиб в горячем состоянии в [Н/см ²] – проходит испытание сразу после изготовления через... секунд спекания при 220 °С				Прочность на изгиб в холодном состоянии [Н/см ²] – проходит испытание после охлаждения стержня через... секунд выпечки при 220 °С			
	15"	30"	60"	120"	15"	30"	60"	120"
Сравнительный пример 11	210	225	235	220	680	660	600	530
Пример 24	215	220	240	230	740	710	630	580
Пример 25	230	240	280	220	770	760	610	570
Пример 26	200	220	270	220	780	740	610	550

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Смесь формовочных материалов для изготовления формованных изделий для литейной промышленности, которая содержит

А) один или несколько сыпучих огнеупорных наполнителей,

Б) систему связующего, содержащую

i) формальдегид, донор формальдегида и/или предконденсаты формальдегида, также содержащую фурфуроловый спирт или предконденсаты фурфуролового спирта,

и

ii) аминокислоту, выбранную из группы, состоящей из глицина, глутамина, аланина, валина и серина, причем соотношение общего веса сыпучих огнеупорных наполнителей к общему весу других компонентов смеси формовочных материалов находится в диапазоне от 100:5 до 100:0,1.

2. Смесь формовочных материалов по п. 1, в которой аминокислота представляет собой глицин.

3. Смесь формовочных материалов по любому из предыдущих пунктов, в которой один, по меньшей мере один из нескольких или всех сыпучих огнеупорных наполнителей выбран из группы, состоящей из кварцевого песка, спеченного кварцевого песка, оливинового песка, хромомagneзитовых гранул, силикатов алюминия, в частности J-песка, тяжелых минералов, в частности хромита, цирконового и R-песка, промышленной керамики, в частности шамота, М-песка, бокситовых песков и карбида кремния, полевых шпатсодержащих песков, андалузитовых песков, пустотелых сфер из α -оксида алюминия, шариков из летучей золы, золы рисовой шелухи, ячеистых стекол, пеностекла, вспученного перлита, частиц типа ядро-оболочки, летучей золы.

4. Смесь формовочных материалов по любому из предыдущих пунктов, в которой один, по меньшей мере один из нескольких или всех сыпучих огнеупорных наполнителей имеет средний диаметр частиц d_{50} в диапазоне от 0,001 до 5 мм, предпочтительно в диапазоне от 0,01 до 3 мм, особенно предпочтительно в диапазоне от 0,02 до 2,0 мм.

5. Смесь формовочных материалов по любому из предыдущих пунктов, в которой соотношение общего веса сыпучих огнеупорных наполнителей к общему весу других компонентов смеси формовочных материалов находится в диапазоне от 100:3 до 100:0,4, предпочтительно от 100:2 до 100:0,6.

6. Смесь формовочных материалов по любому из предыдущих пунктов, в которой система связующего дополнительно содержит:

(а) фенолы, в частности фенол, о-крезол, р-крезол, 3,5-ксиленол или резорцин, или предконденсаты фенолов, в частности резольные смолы, и/или

(b) карбамид или предконденсаты карбамида.

7. Смесь формовочных материалов по п. 6, в которой система связующего является отверждаемой для получения

i) фенола/фурфуролового спирта/формальдегидной смолы,

ii) фурфуролового спирта/формальдегидной смолы, i

ii) карбамида/фурфуролового спирта/формальдегидной смолы или

iv) карбамида/фурфуролового спирта/фенола/формальдегидной смолы.

8. Смесь формовочных материалов по любому из предыдущих пунктов, в которой доля всех аминокислот в смеси формовочных материалов составляет от 0,005 до 2,0 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 1,0 мас.%, особенно предпочтительно от 0,03 до 0,5 мас.%, в расчете на содержание твердых веществ в общей смеси формовочных материалов.

9. Смесь формовочных материалов по любому из предыдущих пунктов, в которой молярное соот-

ношение всех аминокислот к доступному формальдегиду находится в диапазоне от 4:1 до 1:0,5, предпочтительно от 3:1 до 1:0,9, особенно предпочтительно от 2,5:1 до 1:1.

10. Формованное изделие для литейной промышленности, изготовленное с использованием смеси формовочных материалов, по любому из пп.1-9.

11. Применение по меньшей мере одной аминокислоты в смеси формовочных материалов для литейной промышленности, причем смесь формовочных материалов содержит формальдегид или источник формальдегида в дополнение к аминокислоте.

12. Способ изготовления смеси формовочных материалов по любому из пп.1-9, который содержит этапы, на которых:

- а) изготавливают или обеспечивают один или несколько сыпучих огнеупорных наполнителей,
- б) изготавливают или обеспечивают систему связующего, содержащую
- і) формальдегид, донор формальдегида и/или предконденсаты формальдегида, также содержащую фурфуроловый спирт или предконденсаты фурфуролового спирта, и
- іі) аминокислоту, выбранную из группы, состоящей из глицина, глутамина, аланина, валина и серина,

и

- в) смешивают все компоненты.

13. Способ изготовления формованного изделия для литейной промышленности, который содержит этапы, на которых:

- і) изготавливают или обеспечивают смесь формовочных материалов по любому из пп.1-9,
 - іі) формируют смесь формовочных материалов для получения неотвержденной формы
- и
- ііі) отверждают неотвержденную форму или позволяют неотвержденной форме отверждаться, так что получают формованное изделие для литейной промышленности.

14. Набор для изготовления смеси формовочных материалов по любому из пп.1-9 и/или для изготовления формованного изделия по п.10, который содержит

- I) систему связующего по любому из пп.1-9 и
- II) отвердитель.

15. Набор для изготовления смеси формовочных материалов по п.14, причем отвердитель представляет собой органическую или неорганическую кислоту, особенно предпочтительно ароматическую сульфоновую кислоту (в частности, пара-толуолсульфоновую кислоту), фосфорную кислоту, метансульфоновую кислоту и/или серную кислоту или их смесь.

16. Набор для изготовления смеси формовочных материалов по 14, дополнительно содержащий один или несколько сыпучих огнеупорных наполнителей по любому из пп.1 и 3-5.

