

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039022**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.11.23

(51) Int. Cl. **C08G 18/54** (2006.01)
B22C 1/20 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)

(21) Номер заявки
201891751

(22) Дата подачи заявки
2017.03.08

(54) **ДВУХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ
ПОЛИУРЕТАНОВОГО COLD-BOX ПРОЦЕССА**

(31) **10 2016 203 896.6**

(56) **DE-A1-10065270**

(32) **2016.03.09**

(33) **DE**

(43) **2019.02.28**

(86) **PCT/EP2017/055446**

(87) **WO 2017/153474 2017.09.14**

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

(72) Изобретатель:
**Ладегурди Жерар, Эгелер Николас
(DE), Диас Фернандес Хайме (ES)**

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

(57) Описана двухкомпонентная система связующих веществ для применения в процессе изготовления питателей/литейных форм/литейных стержней в холодных ящиках с использованием полиуретана (полиуретановый Cold-Box процесс), состоящая из компонента-фенольной смолы и отдельного от него компонента-полиизоцианата, причем компонент-фенольная смола включает ортоконденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или неэтерифицированными концевыми метилольными группами, а также растворитель, а компонент-полиизоцианат включает полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами в молекуле, при этом стехиометрическое отношение изоцианатных групп в компоненте-полиизоцианате к гидроксильным группам в компоненте-фенольной смоле имеет значение меньше чем 1,2, а компонент-фенольная смола не содержит соединений из группы алкилсиликатов и олигомеров алкилсиликатов. Также описаны смесь для отвержения при контакте с третичным амином, содержащая указанную двухкомпонентную систему, способ получения питателя, литейной формы или литейного стержня, а также полученные данным способом питатели, литейные формы и литейные стержни и применение двухкомпонентной системы связующих веществ или смеси по изобретению для связывания основных формовочных материалов или смеси основных формовочных материалов в полиуретановом Cold-Box процессе.

B1

039022

039022

B1

Данное изобретение относится к двухкомпонентной системе связующих веществ для применения в полиуретановом Cold-Vox процессе, к смеси для отверждения при контакте с третичным амином (при этом понятие "третичный амин" в рамках данной заявки включает смеси из двух или нескольких третичных аминов), к способу получения питателя, литейной формы или литейного стержня, а также к полученным данным способом питателям, литейным формам и литейным стержням, и к применению двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению или смеси по изобретению для связывания основных формовочных материалов или смеси основных формовочных материалов в Cold-Vox процессе (процесс изготовления вышеуказанных питателей/литейных форм/литейных стержней в холодных ящиках) с использованием полиуретана (далее - полиуретановый Cold-Vox процесс).

При получении питателей, литейных форм и литейных стержней для связывания основных формовочных материалов часто применяют отверждающиеся при низких температурах с образованием полиуретанов двухкомпонентные системы связующих веществ. Эти системы связующих веществ состоят из двух компонентов: одного (обычно растворенного в растворителе) полиола по меньшей мере с двумя ОН-группами в молекуле (компонент-полиол) и одного (растворенного в растворителе или без растворителя) полиизоцианата по меньшей мере с двумя изоцианатными группами в молекуле (компонент-полиизоцианат). Оба компонента, которые для получения формовочной смеси разделяют к основному формовочному материалу, реагируют в сформованной формовочной смеси в ходе реакции полиприсоединения до образования отвержденного полиуретанового связующего вещества. При этом отверждение происходит в присутствии основных катализаторов, предпочтительно в форме третичных аминов, которые после формования формовочной смеси с несущим газом подают в пресс-форму.

Компонент-полиол, как правило, представляет собой растворенную в растворителе фенольную смолу, то есть продукт конденсации одного или нескольких (необязательно замещенных) фенолов и одного или нескольких альдегидов (в частности формальдегида). Поэтому далее компонент-полиол обозначают как компонент-фенольная смола.

В качестве компонента-полиизоцианата применяют полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами в молекуле в нерастворенном виде или растворенный в растворителе. Предпочтительными являются ароматические полиизоцианаты. В случае компонента-полиизоцианата в виде раствора концентрация полиизоцианата в основном составляет более 70%, по отношению ко всей массе компонента-полиизоцианата.

Для получения питателей, литейных стержней и литейных форм в полиуретановом Cold-Vox процессе (также обозначаемом как "уретановый Cold-Vox способ") сначала получают формовочную смесь путем смешивания зернистого основного формовочного материала с обоими компонентами описанной выше двухкомпонентной системы связующих веществ. При этом количественное соотношение обоих компонентов двухкомпонентной системы связующих веществ предпочтительно устанавливают таким образом, чтобы по отношению к количеству ОН-групп получался избыток NCO-групп. В настоящее время обычные двухкомпонентные системы связующих веществ обычно имеют избыток NCO-групп до 20% по отношению к количеству ОН-групп. Общее количество связующих веществ (включая необязательно имеющиеся в компонентах связующих веществ растворители и добавки) в литейных стержнях и литейных формах обычно составляет примерно от 1 до 2% по отношению к применяемой массе основного формовочного материала, а в питателях обычно составляет примерно от 5 до 18% по отношению к остальным компонентам массы питателей.

Формовочную смесь затем формуют. После этого, при кратковременной обработке газообразным третичным амином (при этом понятие "третичный амин" в рамках данной заявки также включает смеси из двух или нескольких третичных аминов) в качестве катализатора происходит отверждение сформованной формовочной смеси. Необходимое количество катализатора в форме третичного амина составляет от 0,035 до 0,11% по отношению к применяемой массе основного формовочного материала. По отношению к массе связующего вещества необходимое количество катализатора в форме третичного амина обычно составляет от 3 до 15%, в зависимости от применяемого третичного амина. Затем питатель, литейный стержень или литейную форму можно извлечь из пресс-формы и применять для литья металла, например в литье двигателей.

Питатели, литейные стержни или литейные формы уже во время обработки газом получают измеримую прочность (ее обозначают как "начальная прочность" или "мгновенная прочность"), которая после окончания обработки газом медленно повышается до значения конечной прочности. На практике требуется максимально высокая начальная прочность, чтобы питатель, литейный стержень или литейную форму по возможности сразу после обработки газом можно было извлечь из пресс-формы и пресс-форму можно было снова предоставить для новой технологической операции.

Отверждающиеся при низких температурах с образованием полиуретанов двухкомпонентные системы связующих веществ, как описано выше, также применяют в полиуретановом ХТС-процессе (литье с холодно-твердеющими смесями на основе полиуретана). В этом случае происходит отверждение под действием жидкого катализатора в форме раствора третичного амина, который добавляют к формовочной смеси.

Двухкомпонентная система связующих веществ для применения в полиуретановом Cold-Vox про-

цессе, например, описана в US 3409579, US 4546124, DE 102004057671, EP 0771599, EP 1057554 и DE 102010051567, а также в неопубликованной заявке на патент PCT/EP 2015/070751. Двухкомпонентная система связующих веществ для применения в полиуретановом ХТС-процессе описана, например, в US 5101001.

В литейной промышленности имеется постоянная потребность в совершенствовании двухкомпонентных систем связующих веществ для применения в полиуретановом Cold-Box процессе с улучшенными технологическими свойствами, в частности относительно продолжительности времени, в течение которого оба компонента связующих веществ, смешанные с формовочной смесью перед дальнейшей переработкой в литейную форму или в литейный стержень, могут сохраняться несмотря на высокую реакционноспособность системы связующих веществ ("срок использования литейной смеси") и относительно начальной прочности питателей, литейных стержней или литейных форм.

Эту задачу решают с помощью двухкомпонентной системы связующих веществ для применения в полиуретановом Cold-Box процессе,

состоящей из компонента-фенольной смолы и отдельного от него компонента-полиизоцианата, при этом

компонент-фенольная смола содержит ортоконденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или неэтерифицированными концевыми метилольными группами, а также растворитель и необязательно одну или несколько добавок,

и компонент-полиизоцианат включает полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами в молекуле, а также необязательно растворитель и необязательно одну или несколько добавок,

при этом в компоненте-полиизоцианате содержание полиизоцианата составляет 90% или более, предпочтительно 92% или более, еще предпочтительнее 95% или более, особенно предпочтительно 98% или более по отношению к общей массе компонента-полиизоцианата,

и при этом стехиометрическое отношение изоцианатных групп компонента-полиизоцианата к гидроксильным группам компонента-фенольной смолы меньше чем 1,2, и предпочтительно находится в области от 0,5 до <1, особенно предпочтительно в области от 0,7 до 0,95,

при этом компонент-фенольная смола не содержит соединений из группы алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров, и

где содержание ортоконденсированного фенольного резола в компоненте-фенольной смоле находится в области от 30 до 50%, по отношению к общей массе компонента-фенольной смолы,

где растворитель компонента-фенольной смолы состоит из

одного или нескольких соединений из группы диалкиловых сложных эфиров C₃-C₆-дикарбоновых кислот,

одного или нескольких соединений из группы алкилбензолов и алкилбензолов,

одного или нескольких соединений из группы насыщенных и ненасыщенных алкиловых сложных эфиров жирных кислот,

и где

общее количество соединений из группы ароматических углеводородов составляет от 5 до 35%, и

общее количество соединений из группы диалкиловых сложных эфиров C₃-C₆-дикарбоновых кислот составляет от 5 до 35%, и

общее количество алкиловых сложных эфиров жирных кислот составляет от 1 до 30%,

в каждом случае по отношению к общей массе компонента-фенольной смолы.

Понятие "углеводороды" обозначает, согласно обычному для их области химии значению, органическое соединение, которое состоит только из углерода и водорода.

Предпочтительно по отношению к общей массе компонента-фенольной смолы двухкомпонентного связующего вещества по изобретению

содержание ароматических углеводородов составляет 5% или более и 35% или менее, более предпочтительно 30% или менее, особенно предпочтительно 25% или менее,

и/или

содержание алкиловых сложных эфиров жирных кислот в виде метилового эфира рапсового масла составляет 1% или более и 28% или менее, более предпочтительно 25% или менее, особенно предпочтительно 20% или менее.

Неожиданно оказалось, что система связующих веществ по изобретению имеет длинное время жизни песка, и одновременно возможна высокая начальная прочность питателей, литейных стержней или литейных форм. Обычно системы связующих веществ, которые благодаря высокой реакционноспособности позволяют получить высокую начальную прочность питателей, литейных стержней и литейных форм, из-за их высокой реакционноспособности имеют относительно короткое время жизни песка, в то время как системы связующих веществ с относительно длинным временем жизни песка из-за их низкой реакционноспособности позволяют получить только небольшую начальную прочность питателей, литейных стержней и литейных форм.

В двухкомпонентной системе связующих веществ по изобретению стехиометрическое отношение изоцианатных групп в компоненте-полиизоцианате к гидроксильным группам в компоненте-фенольной

смоле предпочтительно находится в области от 0,5 до 1,16, предпочтительно в области от 0,55 до 1,1, более предпочтительно в области от 0,6 до 0,99, еще более предпочтительно в области от 0,7 до 0,95, особенно предпочтительно в области от 0,72 до 0,92, наиболее предпочтительно в области от 0,75 до 0,9.

В двухкомпонентной системе связующих веществ по изобретению компонент-фенольная смола и компонент-полиизоцианат отделены друг от друга, то есть они находятся в отдельных емкостях, поскольку выше описанная реакция присоединения (образования полиуретана) между резолом компонента-фенольной смолы и полиизоцианатом компонента-полиизоцианата должна начаться только тогда, когда оба компонента в формовочной смеси смешивают с основным формовочным материалом или смесью нескольких основных формовочных материалов и данную формовочную смесь формуют.

Компонент-фенольная смола двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению содержит фенольную смолу в форме ортоконденсированного фенольного резола. Понятие "ортоконденсированный фенольный резол" обозначает фенольную смолу, молекула которой имеет (а) через мостики метиленового простого эфира в орто-положении соединенные образованные из фенольных номеров ароматические кольца и (b) расположенные в орто-положении конечные (концевые) метилольные группы. При этом понятие "фенольный мономер" включает как незамещенный фенол, так и замещенные фенолы, например крезол. Понятие "орто-положение" обозначает орто-положение по отношению к гидроксильной группе фенола. При этом не исключено, что в молекулах применяемых согласно данному изобретению ортоконденсированных фенольных резолов также имеются соединенные через метиленовые группы ароматические кольца (наряду с соединенными через мостики простого метиленового эфира ароматическими кольцами (а)) и/или концевые атомы водорода в орто-положении (наряду с концевыми метилольными группами в орто-положении (b)). При этом в молекулах применяемых согласно данному изобретению ортоконденсированных фенольных резолов отношение мостиков простого метиленового эфира к метиленовым мостикам составляет по меньшей мере 1, а отношение конечных (концевых) метилольных групп в орто-положении к концевым атомам водорода в орто-положении также составляет по меньшей мере 1. Такие фенольные смолы также обозначают как смолы бензиловых простых эфиров. Их можно получить поликонденсацией формальдегида (необязательно в форме параформальдегида) и фенола в молярном отношении от больше чем 1:1 до 2:1, предпочтительно от 1,23:1 до 1,5:1, катализируемой двухвалентными ионами металлов (предпочтительно Zn^{2+}) в слабокислой среде.

Понятие "ортоконденсированный фенольный резол" (англ.яз: ortho-condensed phenolic resole) согласно обычному профессиональному пониманию включает соединения, как описано в учебнике "Phenolic Resins: A century of progress" (Herausgeber: L. Pilato, Verlag: Springer, Jahr der Veröffentlichung: 2010), в частности на странице 477 с помощью фигуры 18.22. Это понятие равным образом включает указанные в VDG-Merkblatt R305 "Urethan-Cold-Box-Verfahren" (Februar 1998) в 3.1.1 "смолы бензиловых простых эфиров (орто-фенольные резолы)". 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].

Согласно данному изобретению применяемые ортоконденсированные фенольные резолы компонента-фенольной смолы имеют неэтерифицированные концевые метилольные группы $-CH_2OH$ и/или этерифицированные концевые метилольные группы $-CH_2OR$. В этерифицированных концевых метилольных группах атом водорода, который в неэтерифицированных концевых метилольных группах $-CH_2OH$ соединен с атомом кислорода, заменен радикалом R. При этом в первом предпочтительном альтернативном варианте R представляет собой алкильный радикал, то есть группы $-CH_2OR$ представляют собой алкоксиметиленовые группы. При этом предпочтительны алкильные радикалы с от одного до четырех атомами углерода, предпочтительно из группы, состоящей из метила, этила, пропила, n-бутила, изо-бутила и трет-бутила.

В другом предпочтительном варианте радикал R этерифицированных концевых метилольных групп ортоконденсированного фенольного резола имеет структуру



при этом

R1 выбирают из группы, состоящей из водорода и этила,

R2 представляет собой радикал, образованный из ортоконденсированного фенольного резола, как описано выше,

m и n представляют собой целые числа из группы, состоящей из 0, 1, 2 и 3, а $m+n=3$.

В этом случае ортоконденсированный фенольный резол компонента-фенольной смолы представляет собой модифицированный резол, включающий элементы, образованные из ортоконденсированных фенольных резолов, как описано выше, которые замещены и/или соединены через сложный эфир ортокремниевой кислоты. Такие смолы можно получить преобразованием неэтерифицированных гидроксильных групп (то есть гидроксильных групп неэтерифицированных концевых метилольных групп) ортоконденсированного фенольного резола с одним или несколькими сложными эфирами ортокремниевой кислоты. Такие модифицированные резолы и их получение среди прочего описаны в заявке на патент WO 2009/130335.

В ортоконденсированном фенольном резоле компонента-фенольной смолы двухкомпонентного связующего вещества по изобретению отношение неэтерифицированных концевых метилольных групп к

этерифицированным концевым метилольным группам предпочтительно больше 1, предпочтительно больше 2, более предпочтительно больше 4 и особенно предпочтительно больше 10. Предпочтительно в ортоконденсированном фенольном резоле компонента-фенольной смолы не содержится этерифицированных концевых метилольных групп.

Традиционно в двухкомпонентных системах связующих веществ для применения в полиуретановом Cold-Box процессе предпочтительно применяют фенольные смолы с этерифицированными концевыми метилольными группами в форме алкоксиметиленовых групп $-\text{CH}_2\text{-OR}$, в частности, где R=этокси- или метокси-группа, как описано в US 4546124, так как это придает литейным стержням и литейным формам особенно высокую прочность. Фенольные смолы с этерифицированными метилольными группами на практике также предпочтительно применяют потому, что они имеют высокую растворимость в неполярных растворителях, таких как, например, ароматические углеводороды. Однако неожиданно было обнаружено, что цель данного изобретения лучше достигается, если применяют ортоконденсированные фенольные резола, которые содержат преимущественно или исключительно неэтерифицированные концевые метилольные группы (как определено выше).

Предпочтительно компонент-фенольная смола двухкомпонентного связующего вещества по изобретению включает ортоконденсированный фенольный резол с неэтерифицированными концевыми метилольными группами, а также растворитель и необязательно одну или несколько добавок.

Содержание ортоконденсированного фенольного резол в компоненте-фенольной смоле предпочтительно находится в области от 30 до 50%, предпочтительно в области от 40 до 45%, по отношению к общей массе компонента-фенольной смолы.

Компонент-фенольная смола двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению включает растворитель, в котором растворен описанный выше ортоконденсированный фенольный резол. Согласно данному изобретению растворитель для компонента-фенольной смолы

не содержит соединений из группы алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров,

содержит соединения из группы ароматических углеводородов только в таком количестве, чтобы по отношению к общей массе компонента-фенольной смолы содержание ароматических углеводородов составляло меньше чем 39,43%, предпочтительно меньше чем 38%,

и содержит метиловый эфир рапсового масла только в таком количестве, чтобы по отношению к общей массе компонента-фенольной смолы содержание ароматических углеводородов составляло меньше чем 39,43%, предпочтительно меньше чем 30%.

Согласно данному изобретению предпочтительно растворитель компонента-фенольной смолы включает один или несколько соединений, которые выбирают из группы, состоящей из диалкиловых сложных эфиров $\text{C}_3\text{-C}_6$ -дикарбоновых кислот, алкиловых сложных эфиров насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, предпочтительно алкиловых сложных эфиров растительных масел, предпочтительно из группы, состоящей из метилового эфира рапсового масла, метилового эфира таллового масла, бутилового эфира таллового масла (CAS Nr. 67762-63-4), метилового эфира лауриновой кислоты, изопропилового эфира лауриновой кислоты (изопропиллаурата, CAS Nr.: 10233-13-3), пропилового эфира миристиновой кислоты (изопропилмиристата CAS Nr.: 110-27-0) и изобутилового эфира миристиновой кислоты (изобутилмиристата (CAS NR.: 25263-97-2), ароматических углеводородов из группы, состоящей из алкилбензолов и алкенилбензолов.

Диалкиловые сложные эфиры $\text{C}_3\text{-C}_6$ -дикарбоновых кислот предпочтительно представляют собой диметиловые эфиры $\text{C}_3\text{-C}_6$ -дикарбоновых кислот, особенно предпочтительно из группы, состоящей из диметиладипата, диметилглутарата, диметилсукцината и диметилмалоната.

В группе ароматических углеводородов вещества из группы, состоящей из диалкилнафталинов и алкенилнафталинов, не используются из-за токсичности этих соединений.

Среди алкиловых сложных эфиров жирных кислот алкиловые сложные эфиры растительных масел являются предпочтительными из-за их получения из возобновляемого сырья. Предпочтительными алкиловыми сложными эфирами растительных масел являются метиловый эфир рапсового масла, метиловый эфир таллового масла, бутиловый эфир таллового масла, метиловый эфир лауриновой кислоты, изопропиловый эфир лауриновой кислоты, изопропиловый эфир миристиновой кислоты и изобутиловый эфир миристиновой кислоты. В настоящее время особенно предпочтительным является метиловый эфир рапсового масла.

Кроме того, согласно данному изобретению предпочтительно растворитель компонента-фенольной смолы включает или состоит из

одного или нескольких соединений из группы диалкиловых сложных эфиров $\text{C}_3\text{-C}_6$ -дикарбоновых кислот,

одного или нескольких соединений из группы алкилбензолов и алкенилбензолов

и одного или нескольких соединений из группы насыщенных и ненасыщенных алкиловых сложных эфиров жирных кислот, предпочтительно из группы алкиловых сложных эфиров растительных масел.

Особенно предпочтительно растворитель компонента-фенольной смолы включает или состоит из

нескольких соединений из группы диалкиловых сложных эфиров $\text{C}_3\text{-C}_6$ -дикарбоновых кислот,

нескольких соединений из группы алкилбензолов и алкенилбензолов

и одного или нескольких алкиловых сложных эфиров растительных масел из группы, состоящей из метилового эфира рапсового масла, метилового эфира таллового масла, бутилового эфира таллового масла, метилового эфира лауриновой кислоты, изопропилового эфира лауриновой кислоты, изопропилового эфира миристиновой кислоты и изобутилового эфира миристиновой кислоты.

Предпочтительно в компоненте-фенольной смоле двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению

общее количество соединений из группы ароматических углеводов составляет от 5 до 35%, предпочтительно от 10 до 30%, особенно предпочтительно от 15% до 25%,

и/или общее количество соединений из группы диалкиловых сложных эфиров C_3 - C_6 -дикарбоновых кислот составляет от 5 до 35%, предпочтительно от 10 до 30%, особенно предпочтительно от 15 до 25%,

и/или общее количество алкиловых сложных эфиров жирных кислот составляет от 1 до 30%, предпочтительно от 5 до 25% и особенно предпочтительно от 10 до 20%,

в каждом случае по отношению к общей массе компонента-фенольной смолы.

Предпочтительно в компоненте-фенольной смоле двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению

общее количество соединений из группы ароматических углеводов составляет от 5 до 35%, предпочтительно от 10 до 30%, особенно предпочтительно от 15 до 25%,

общее количество соединений из группы диалкиловых сложных эфиров C_3 - C_6 -дикарбоновых кислот составляет от 5 до 35%, предпочтительно от 10 до 30%, особенно предпочтительно от 15 до 25% по отношению к общей массе компонента-фенольной смолы

и общее количество алкиловых сложных эфиров жирных кислот составляет от 1 до 30%, предпочтительно от 5 до 25% и особенно предпочтительно от 10 до 20%,

в каждом случае по отношению к общей массе компонента-фенольной смолы.

Предпочтительно компонент-фенольная смола двухкомпонентного связующего вещества по изобретению имеет вязкость при 20°C самое большее 100 мПа·с, предпочтительно самое большее 50 мПа·с, определенную согласно DIN 53019-1: 2008-09.

Предпочтительно компонент-фенольная смола двухкомпонентного связующего вещества по изобретению имеет менее 5%, предпочтительно менее 1% мономеров, которые выбирают из группы, состоящей из мономера незамещенного фенола и мономеров замещенных фенолов, по отношению к общей массе компонента-фенольной смолы.

Низкое содержание в компоненте-фенольной смоле двухкомпонентного связующего вещества по изобретению мономера незамещенного фенола и мономеров замещенных фенолов желательно для того, чтобы

уменьшить выделение мономера незамещенного фенола и мономеров замещенных фенолов при переработке двухкомпонентного связующего вещества по изобретению, то есть при получении изделий из группы, состоящей из питателей, литейных форм и литейных стержней в полиуретановом Cold-Vox процессе;

уменьшить выделение мономера незамещенного фенола и мономеров замещенных фенолов, а также бензола при литье;

минимизировать содержание мономера незамещенных фенолов и мономеров замещенных фенолов в старом песке из использованных питателей, литейных форм и литейных стержней (характеризуется фенольным индексом), чтобы надежно выполнить требования безопасности и охраны окружающей среды при хранении старого песка или соответственно снизить стоимость выполнения требований безопасности и охраны окружающей среды при хранении.

Обычно содержание мономера незамещенного фенола и мономеров замещенных фенолов в компоненте-фенольной смоле традиционных двухкомпонентных связующих веществ для применения в Cold-Vox способе имеет порядок величин от 4 до 10% по отношению к общей массе компонента фенольной смолы, при этом содержание компонента-фенольной смолы в ортоконденсированном фенольном резоле обычно составляет от 50 до 60%, предпочтительно от 52 до 55% по отношению к общей массе компонента-фенольной смолы.

Дополнительное снижение содержания мономера незамещенного фенола и мономеров замещенных фенолов, например перегонкой, затруднено, так как ортоконденсированные резола чувствительны к теплу. Под воздействием тепла с одной стороны концевые метилольные группы молекулы ортоконденсированных резолов могут вступить друг с другом в реакцию конденсации, с другой стороны могут разрушиться мостики метилового простого эфира так, что отщепляется формальдегид. Оба процесса приводят к изменению структуры фенольной смолы. Часто при этом наблюдается нежелательное уменьшение молекулярной массы. Со снижением количества мостиков метилового простого эфира и с увеличением количества метиловых мостиков происходит, как правило, потеря реакционной способности. С помощью быстрой перегонки в как можно более глубоком вакууме (меньше чем 1 кПа (10 мбар), предпочтительно меньше чем 0,5 кПа (5 мбар)) и при как можно более низких температурах (меньше чем 126°C, предпочтительно меньше чем 110°C) можно получить ортоконденсированные резола с содержанием мономеров из группы, состоящей из мономеров незамещенного фенола и мономеров замещенных фено-

лов менее 2% по отношению к массе резолы, при этом данные резолы относительно молекулярной массы и реакционной способности удовлетворяют требованиям Cold-Vox способа. Это оказалось неожиданным, так как из-за удаления мономеров незамещенных фенолов и мономеров замещенных фенолов, которые также действуют как растворитель, вязкость возрастает, что дополнительно затрудняет перегонку.

В компоненте-полиизоцианате двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению содержащийся полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами в молекуле предпочитают выбирать из группы, состоящей из дифенилметандиизоцианата (метилен-бис(фенилизотиоцианата), MDI), полиметилениполифенилизотиоцианата (полимер MDI) и их смесей. Полимер MDI может включать молекулы с более чем двумя изоцианатными группами на молекулу.

В качестве полиизоцианата для компонента-полиизоцианата можно также применять изоцианатные соединения по меньшей мере с двумя изоцианатными группами в молекуле, которые, кроме того, имеют по меньшей мере одну карбодиимидную группу. Такие изоцианатные соединения также обозначают как карбодиимид-модифицированные изоцианатные соединения, и они, кроме прочего, описаны в DE 102010051567 A1.

В предпочтительном варианте компонент-полиизоцианат двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению не содержит полиизоцианатов в форме изоцианатных соединений по меньшей мере с двумя изоцианатными группами в молекуле, которые дополнительно имеют по меньшей мере одну карбодиимидную группу в молекуле.

Компонент-полиизоцианат двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению содержит растворитель, в котором растворен описанный выше полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами в молекуле, или не растворителя, так что содержащийся в компоненте-полиизоцианате полиизоцианат не растворен.

Например, растворитель компонента-полиизоцианата включает один или несколько соединений, которые выбирают из группы, состоящей из алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров, диалкиловых сложных эфиров C₃-C₆-дикарбоновых кислот, алкиловых сложных эфиров насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, предпочтительно алкиловых сложных эфиров растительных масел, предпочтительно из группы, состоящей из метилового эфира рапсового масла, метилового эфира таллового масла, бутилового эфира таллового масла, метилового эфира лауриновой кислоты, изопропилового эфира лауриновой кислоты,

алкиленкарбонатов, предпочтительно пропиленкарбоната,

циклоалканов,

циклических формалей,

ароматических углеводородов, например из группы, состоящей из алкилбензолов, алкилбензолов, диалкилнафталинов, диалкилбензолов.

Диалкиловые сложные эфиры C₃-C₆-дикарбоновых кислот предпочтительно представляют собой диметилвые сложные эфиры C₃-C₆-дикарбоновых кислот, особенно предпочтительно из группы, состоящей из диметиладипата, диметилглутарата, диметилсукцината и диметилмалоната.

В группе ароматических углеводородов вещества из группы, состоящей из диалкилнафталинов и диалкилбензолов, не являются предпочтительными из-за токсичности этих соединений.

Среди алкиловых сложных эфиров жирных кислот алкиловые сложные эфиры растительных масел являются предпочтительными из-за их получения из возобновляемого сырья. Предпочтительными алкиловыми сложными эфирами растительных масел являются метиловый эфир рапсового масла, метиловый эфир таллового масла, бутиловый эфир таллового масла, метиловый эфир лауриновой кислоты, изопропиловый эфир лауриновой кислоты, изопропиловый эфир миристиновой кислоты и изобутиловый эфир миристиновой кислоты. В настоящее время особенно предпочтительным является метиловый эфир рапсового масла.

Предпочтительно растворитель компонента-полиизоцианата двухкомпонентного связующего вещества по изобретению не содержит соединений из группы, состоящей из алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров. Особенно предпочтительно компонент-полиизоцианат двухкомпонентного связующего вещества по изобретению не содержит соединений из группы, состоящей из алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров.

Предпочтительно растворитель компонента-полиизоцианата включает одно или несколько соединений, которые выбирают из группы алкиленкарбонатов, особенно предпочтительно пропиленкарбонат. Особенно предпочтительно растворитель компонента-полиизоцианата состоит из одного или нескольких алкиленкарбонатов, в частности пропиленкарбоната. Наиболее предпочтительно растворитель компонента-полиизоцианата состоит из пропиленкарбоната.

В компоненте-полиизоцианате данный растворитель в небольшом количестве (10% или менее, предпочтительно 8% или менее, более предпочтительно 5% или менее, особенно предпочтительно 2% или менее по отношению к общей массе компонента-полиизоцианата) служит по существу для того, чтобы защитить полиизоцианат от влажности. Предпочтительно компонент-полиизоцианат двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению содержит только такое количество растворителя, которое необходимо для надежной защиты полиизоцианата от влажности.

Предпочтительно двухкомпонентную систему связующих веществ по изобретению применяют в полиуретановом Cold-Box процессе, при этом компонент-фенольная смола и/или компонент-полиизоцианат в качестве добавок содержит одно или несколько веществ, которые

выбирают из группы, состоящей из

силанов, таких как, например, аminosиланы, эпоксисиланы, меркаптосиланы и уреидосиланы и хлорсиланы,

хлорангидридов кислот, таких как, например, фосфорилхлорид, фталоилхлорид и бензолфосфороксидхлорид,

плавиковой кислоты,

метансульфоновой кислоты,

кислородной кислоты фосфора,

смеси добавок, полученной преобразованием предварительной смеси

(av) от 1,0 до 50,0 мас.% метансульфоновой кислоты,

(bv) одного или нескольких сложных эфиров одной или нескольких кислородных кислот фосфора, при этом общее количество упомянутых сложных эфиров находится в области от 5,0 до 90,0 мас.%,

и (cv) одного или нескольких силанов, которые выбирают из группы, состоящей из аminosиланов, эпоксисиланов, меркаптосиланов и уреидосиланов, при этом общее количество упомянутых силанов находится в области от 5,0 до 90,0 мас.%,

при этом массовые проценты указаны по отношению к общему количеству компонентов (av), (bv) и (cv) в предварительной смеси.

Для упомянутой последней добавки считается, что в предпочтительном варианте содержание воды составляет максимально 0,1 мас.%, при этом массовые проценты указаны по отношению к общему количеству компонентов (av), (bv) и (cv) в предварительной смеси.

Эти добавки служат по существу для того, чтобы продлить время, во время которого смешанная с обоими компонентами связующего вещества формовочная смесь перед дальнейшей переработкой в литейные формы или литейные стержни, несмотря на высокую реакционную способность системы связующих веществ, могла бы храниться ("время жизни песка"). Этого достигают с помощью добавок, которые ингибируют образование полиуретанов. Долгое время жизни песка требуется для того, чтобы предварительно подготовленная партия формовочной смеси не стала непригодной преждевременно. Упомянутые выше добавки обозначаются также как Bench Life Extender и известны специалистам. Обычно в данном случае общепринято применяют прежде всего хлорангидриды кислот из группы, состоящей из фосфорилхлорида POCl_3 (CAS-Nr. 10025-87-3), о-фталоилхлорида (1,2-бенздикарбонилхлорида, CAS-Nr. 88-95-9) и бензолфосфороксидхлорида (CAS-Nr: 842-72-6). Другими пригодными добавками являются метансульфоновая кислота, а также кислородные кислоты фосфора, предпочтительно из группы, состоящей из фосфиновой кислоты, фосфонофой кислоты, фосфорной кислоты, пероксофосфорной кислоты, гиподифосфоновой кислоты, дифосфоновой кислоты, гиподифосфорной кислоты, дифосфорной кислоты и пероксодифосфорной кислоты.

Предпочтительной добавкой, увеличивающей время жизни песка, является смесевая добавка, полученная преобразованием предварительной смеси упомянутых выше компонентов (av), (bv) и (cv), как описано в заявке на патент WO 2013/117256.

Действующие как ингибитор добавки (кроме плавиковой кислоты) обычно добавляют в компонент-полиизоцианат двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению. Их концентрация обычно составляет от 0,01 до 2% по отношению к общей массе компонента-полиизоцианата. Плавиковую кислоту в качестве действующей как ингибитор добавки обычно добавляют к компоненту-фенольной смоле двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению.

Еще одна функция необязательно содержащихся в компоненте-фенольной смоле и/или в компоненте-полиизоцианате двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению добавок состоит в облегчении извлечения отвержденных питателей, литейных стержней и литейных форм из пресс-формы, а также в повышении стабильности при хранении, в частности в повышении стойкости к воздействию влаги полученных питателей, литейных стержней и литейных форм.

При этом специалист на основе своих знаний выбирает добавки таким образом, чтобы они были совместимы со всеми компонентами двухкомпонентной системы связующих веществ.

В другом аспекте данное изобретение относится к смеси для отверждения путем контакта с третичным амином. Данную смесь по изобретению

(a) получают смешиванием компонентов двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению, как определено выше, и/или

(b) данная смесь включает компоненты двухкомпонентной системы связующих веществ по настоящему изобретению, в числе которых содержит

орто-конденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или неэтерифицированными концевыми метилольными группами,

полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами в молекуле,

растворитель, а также

необязательно одну или несколько добавок, при этом в смеси (как в случае (а), так и в случае (б)) стехиометрическое отношение изоцианатных групп в компоненте-полиизоцианате к гидроксильным группам в компоненте-фенольной смоле меньше, чем 1,2, и предпочтительно находится в области от 0,5 до <1, особенно предпочтительно в области от 0,7 до 0,95, при этом смесь (как в случае (а), так и в случае (б)) не содержит соединений из группы алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров, и по отношению к общей массе смеси, причем содержание ароматических углеводородов меньше чем 27,6%, предпочтительно меньше чем 25% и содержание метилового эфира рапсового масла меньше чем 27,6%, предпочтительно меньше чем 25%.

В смеси по изобретению стехиометрическое отношение изоцианатных групп в компоненте-полиизоцианате к гидроксильным группам в компоненте-фенольной смоле предпочтительно находится в области от 0,5 до 1,16, предпочтительно в области от 0,55 до 1,1, более предпочтительно в области от 0,6 до 0,99, более предпочтительно в области от 0,7 до 0,95, особенно предпочтительно в области от 0,72 до 0,92, наиболее предпочтительно в области от 0,75 до 0,9.

Предпочтительно по отношению к общей массе в смеси по изобретению (как определено выше) составляет

содержание ароматических углеводородов 22% или менее, более предпочтительно 20% или менее, особенно предпочтительно 15% или менее, и/или

содержание метилового эфира рапсового масла 22% или менее, более предпочтительно 20% или менее, особенно предпочтительно 15% или менее.

Такая смесь по изобретению пригодна для связывания основных формовочных материалов или смеси основных формовочных материалов в полиуретановом Cold-Box процессе (см. ниже). Смесь по изобретению, в частности в предпочтительном варианте осуществления, отличается тем, что она полученным в полиуретановом Cold-Box процессе питателям, литейным формам и литейным стержням придает достаточную прочность при небольшом содержании связующего вещества и добавлении небольшого количества третичного амина. Благодаря небольшому количеству связующего вещества и третичного амина ограничены выделения, в частности ВТЕХ-ароматических веществ (бензол, толуол, этилбензол, ксилол), и меньше неприятного запаха. Благодаря меньшему по сравнению с уровнем техники отношению полиизоцианата в компоненте-полиизоцианате к ортоконденсированным фенольным резолам с этерифицированными и/или неэтерифицированными метилгольными группами в компоненте-фенольной смоле снижается содержание азота в связующем веществе. Это вызывает, наряду с низким содержанием связующего вещества в питателях, литейных формах и литейных стержнях по изобретению ограничение выделения запахов азотсодержащих соединений и продуктов их разложения при отливке, а также снижается риск вызываемых азотом дефектов литья, таких как, например, проколы или дефект запятой.

Вариант (а) смеси по изобретению, как описано выше, предпочтительно получают смешиванием компонентов описанной выше предпочтительной двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению.

Для варианта (б) смеси по изобретению, как описано выше, относительно предпочтительно применяемых ортоконденсированных фенольных резолов, полиизоцианатов, растворителей, добавок и соотношений в смеси справедливы приведенные выше данные.

В другом аспекте данное изобретение относится к смеси, как определено выше, кроме того, включающей основной формовочный материал или смесь нескольких основных формовочных материалов, при этом отношение общей массы основного формовочного материала к общей массе остальных компонентов смеси находится в области от 100:2 до 100:0,4, предпочтительно от 100:1,5 до 100:0,6. Остальные компоненты смеси включают все компоненты смеси, которые не являются основным формовочным материалом, в частности все компоненты двухкомпонентного связующего вещества, то есть ортоконденсированный фенольный резол, полиизоцианат, растворитель и необязательно добавки, как определено выше. Такая смесь по изобретению применима в качестве формовочной смеси для получения литейных форм или литейных стержней в полиуретановом Cold-Box процессе.

Данная смесь по изобретению, в частности в предпочтительном варианте осуществления, отличается тем, что полученные литейные формы и литейные стержни при небольшом содержании связующего вещества и при небольшой массе требуемого для отверждения третичного амина имеют достаточную прочность. Благодаря небольшому количеству связующего вещества и третичного амина ограничены выделения, в частности ВТЕХ-ароматических веществ, и меньше неприятного запаха. Благодаря меньшему по сравнению с уровнем техники отношению полиизоцианата в компоненте-полиизоцианате к ортоконденсированным фенольным резолам с этерифицированными и/или неэтерифицированными метилгольными группами в компоненте-фенольной смоле снижается содержание азота в связующем веществе. Это вызывает, наряду с низким содержанием связующего вещества в питателях, литейных формах и литейных стержнях по изобретению, ограничение выделения запахов азотсодержащих соединений и продуктов их разложения при отливке, а также снижается риск вызываемых азотом дефектов литья, таких как, например, проколы или дефект запятой.

В качестве основных формовочных материалов пригодны все обычно применяемые для получения

питателей, литейных форм и литейных стержней основные формовочные материалы, например кварцевый песок и специальный песок. Понятие "специальный песок" включает натуральный минеральный песок, а также продукты агломерирования и сплавления, которые получают в зернистой форме, или продукты дробления, размола и сортировки в зернистой форме, или получаемый в других физико-химических процессах неорганический минеральный песок, который применяется в качестве основного формовочного материала с обычными для литейной области связующими веществами для изготовления питателей, стержней и форм. Специальный песок среди прочего включает

алюмосиликат в форме природного минерала или минеральной смеси, такой как J-песок и керфалит KF,

алюмосиликат в форме технической металлокерамики, такой как, например, шамот и Cerabeads, натуральные тяжелые минералы, такие как R-песок, хромитный песок и цирконовый песок, техническая оксидная керамика, такая как M-песок и бокситный песок, а также техническая неоксидная керамика, такая как карбид кремния.

Пригодная для получения питателей в полиуретановом Cold-Box процессе формовочная смесь по изобретению, то есть масса питателя по изобретению, включает

(i) смесь по изобретению, которую

(a) получают смешиванием компонентов двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению как определено выше, или

(b) которая включает ортоконденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или неэтерифицированными концевыми метилольными группами,

полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами в молекуле,

растворитель, а также

необязательно одну или несколько добавок,

при этом в смеси (как в случае (a), так и в случае (b)) стехиометрическое отношение изоцианатных групп в компоненте-полиизоцианате к гидроксильным группам в компоненте-фенольной смоле меньше чем 1,2 и предпочтительно находится в области от 0,5 до <1, особенно предпочтительно в области от 0,7 до 0,95,

при этом смесь (как в случае (a), так и в случае (b)) свободна от соединений из группы алкилсиликатов и алкилсиликатных олигомеров и

по отношению к общей массе смесь имеет

содержание ароматических углеводородов меньше чем 27,6%, предпочтительно меньше чем 25% и

содержание метилового эфира рапсового масла меньше чем 27,6%, предпочтительно меньше чем 25%,

(ii) обычные компоненты питателей,

при этом в массе питателя отношение общей массы обычных компонентов питателей к общей массе смеси по изобретению находится в области от 100:18 до 100:5. Компоненты питателей включают огнестойкий зернистый наполнитель, при необходимости изолирующе действующий наполнитель, такой как полые микрочастицы, необязательно волокнистые материалы, а также в случае экзотермических питателей окисляемые металлы и окислители для окисляемых металлов. Получение питателей в полиуретановом Cold-Box способе, а также пригодные в качестве компонентов питателей материалы известны специалистам и описаны, например, в WO 2008/113765 и DE 102012200967.

В массе питателя стехиометрическое отношение изоцианатных групп в компоненте-полиизоцианате к гидроксильным группам в компоненте-фенольной смоле предпочтительно находится в области от 0,5 до 1,16, предпочтительно в области от 0,55 до 1,1, более предпочтительно в области от 0,6 до 0,99, более предпочтительно в области от 0,7 до 0,95, особенно предпочтительно в области от 0,72 до 0,92, наиболее предпочтительно в области от 0,75 до 0,9.

В следующем аспекте данное изобретение относится к способу получения питателя, литейной формы или литейного стержня из формовочной смеси, при этом формовочная смесь связана с помощью двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению, как определено выше, или с помощью смеси по изобретению, как определено выше. Относительно предпочтительных признаков и вариантов осуществления для двухкомпонентной системы связующих веществ и для смеси по изобретению справедливы приведенные выше данные.

Применяемая в способе по изобретению формовочная смесь включает основной формовочный материал, или смесь нескольких основных формовочных материалов, или применяемые для получения питателя упомянутые выше компоненты питателей. При получении питателей, литейных форм или литейных стержней из данной формовочной смеси основной формовочный материал или смесь нескольких основных формовочных материалов связывается с помощью содержащейся в формовочной смеси двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению, как определено выше, или с помощью смеси по изобретению, содержащейся в формовочной смеси, как определено выше. В качестве основного формовочного материала пригодны все обычно применяемые для получения питателей, литейных форм и литейных стержней основные формовочные материалы, как указано выше.

Способ по изобретению включает следующие стадии:

подготовка или получение основного формовочного материала или смеси нескольких основных формовочных материалов;

смешивание основных формовочных материалов или смеси нескольких основных формовочных материалов с компонентом-фенольной смолой и компонентом-полиизоцианатом двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению (как определено выше), так что образуется пригодная для отверждения контактом с газообразным третичным амином или со смесью из двух или нескольких газообразных третичных аминов формовочная смесь, при этом в формовочной смеси стехиометрическое отношение изоцианатных групп в компоненте-полиизоцианате к гидроксильным группам в компоненте-фенольной смоле меньше чем 1,2 и предпочтительно находится в области от 0,5 до <1, особенно предпочтительно в области от 0,7 до 0,95;

формование формовочной смеси;

приведение в контакт формованной формовочной смеси с третичным амином или смесью из двух или нескольких газообразных третичных аминов в полиуретановом Cold-Box процессе, так что формованная формовочная смесь отверждается и образуются питатель, литейная форма или литейный стержень,

при этом предпочтительно применяют общее количество газообразного третичного амина, которое меньше чем 0,08 моль, на 1 моль изоцианатных групп.

В образованной способом по изобретению формовочной смеси стехиометрическое отношение изоцианатных группы в компоненте-полиизоцианате к гидроксильным группам в компоненте-фенольной смоле предпочтительно находится в области от 0,5 до 1,16, предпочтительно в области от 0,55 до 1,1, более предпочтительно в области от 0,6 до 0,99, более предпочтительно в области от 0,7 до 0,95, особенно предпочтительно в области от 0,72 до 0,92, наиболее предпочтительно в области от 0,75 до 0,9.

Формование формовочной смеси обычно происходит таким образом, что формовочную смесь заливают, выдувают или выстреливают в пресс-форму и затем при необходимости уплотняют.

Приведение в контакт формованной формовочной смеси с третичным амином (при этом понятие "третичный амин" в рамках данной заявки также включает смеси из двух или нескольких третичных аминов) происходит предпочтительно в полиуретановом Cold-Box процессе.

Третичный амин предпочтительно выбирают из группы, состоящей из триэтиламина, диметилэтиламина, диэтилметиламина, диметилизопропиламина, диметилпропиламина и их смесей.

Применяемый третичный амин при комнатной температуре жидкий, и его для применения в полиуретановом Cold-Box процессе испаряют подведением тепла и испаренный третичный амин распыляют или впрыскивают в пресс-форму.

Неожиданно оказалось, что при осуществлении способа по изобретению количества третичного амина меньше чем 0,08 моль, предпочтительно меньше чем 0,05 моль, особенно предпочтительно меньше чем 0,035 моль на моль изоцианатных групп полиизоцианата, содержащегося в компоненте-полиизоцианате двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению достаточно для того, чтобы формовочная смесь отвердилась и, таким образом, образовался питатель, литейная форма или литейный стержень. Уменьшение требуемого количества третичного амина выгодно не только из-за уменьшения запаха и снижения затрат, связанных с меньшим использованием материала, но и из-за снижения затрат на отделение и переработку третичных аминов.

Неожиданно оказалось, что этого небольшого количества газообразного третичного амина на моль изоцианатных групп полиизоцианата, содержащегося в компоненте-полиизоцианате двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению, достаточно для того, чтобы формованная формовочная смесь отвердилась и, таким образом, образовался питатель, литейная форма или литейный стержень.

Способ по изобретению, в частности в его предпочтительном варианте осуществления, отличается тем, что возможно получение питателей, литейных форм и литейных стержней с небольшим содержанием связующего вещества и добавлением небольшого количества третичного амина без ущерба прочности питателей, литейных форм и литейных стержней. Благодаря небольшому количеству связующего вещества и третичного амина ограничены выделения, в частности ВТЕХ-ароматических веществ, и меньше неприятного запаха. Благодаря меньшему по сравнению с уровнем техники отношению полиизоцианата в компоненте-полиизоцианате к ортоконденсированным фенольным резолам с этерифицированными и/или неэтерифицированными метилольными группами в компоненте-фенольной смоле снижается содержание азота в связующем веществе. Это вызывает, наряду с низким содержанием связующего вещества в питателях, литейных формах и литейных стержнях по изобретению, ограничение выделения запахов азотсодержащих соединений и продуктов их разложения при отливке, а также снижается риск вызываемых азотом дефектов литья, таких как, например, проколы или дефект запятой.

В другом аспекте данное изобретение относится к изделиям из группы, состоящей из питателей, литейных форм и литейных стержней, полученных описанным выше способом по изобретению. При этом относительно предпочтительных вариантов осуществления способа по изобретению справедливы приведенные выше данные. Питатель, литейная форма или литейный стержень по изобретению отличаются высокой прочностью при низком содержании связующего вещества по отношению к общей массе питателя, литейного стержня или литейной формы.

В другом аспекте данное изобретение относится к применению двухкомпонентной системы свя-

зующих веществ по изобретению, как определено выше, или смеси по изобретению, как определено выше, для связывания основных формовочных материалов или смеси основных формовочных материалов в полиуретановом Cold-Box процессе. Относительно предпочтительных признаков и вариантов осуществления двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению и смеси по изобретению справедливы приведенные выше данные.

Далее изобретение подробнее разъясняется с помощью примеров вариантов осуществления и сравнительных примеров.

Из формовочной смеси, включающей обычную смесь основных формовочных материалов, а также двухкомпонентную систему связующих веществ, включающих компонент-полиизоцианат и компонент-фенольную смолу, как описано ниже, в Cold-Box-процессе получали образцы в форме стержней для испытания на изгиб и определяли их начальную прочность при изгибе.

Получение образцов (+GF+ стандартные образцы для испытания на изгиб) проводят на основании памятки VDG P73. Для этого основной формовочный материал помещают в смеситель. Компонент-фенольная смола и компонент-полиизоцианат (количества см. в табл. 1) таким образом дозируют в смеситель, что они непосредственно не смешиваются. Затем основной формовочный материал, компонент-фенольная смола и компонент-полиизоцианат в лопастном смесителе (фирма Multiserw, модель RN10/P) 2 мин при примерно 220 об/мин перемешивают до образования формовочной смеси.

Получение образцов происходит с помощью универсальной пескострельной стержневой машины LUT, которая оснащена Gasoman LUT/G, оба фирмы Multiserw. Готовую формовочную смесь сразу после описанного выше получения загружают в пескострельную головку пескострельной машины или сначала 1 ч выдерживают в закрытой емкости.

Параметры пескострельного процесса указаны ниже:

время выстрела: 3 с, время выдержки после выстрела: 5 с, давление выстрела: 4 бар (400 кПа).

Для отверждения образцы 10 с при давлении обработки газом 2 бар (200 кПа) обрабатывают газообразным диметилпропиламином (DMPA). Затем 9 с при давлении продувки 4 бар (400 кПа) продувают воздухом. Измерение прочности при изгибе происходит на устройстве Multiserw LRu-2e через определенное время (15 с, 1 ч, 24 ч, см. табл. 2) после окончания продувки.

При получении образцов варьировались следующие параметры:

содержание растворителя и состав растворителя компонента-фенольной смолы,

содержание растворителя и состав растворителя компонента-полиизоцианата,

содержащиеся добавки,

отношение массы полиизоцианата в компоненте-полиизоцианате к массе резола в компоненте-фенольной смоле,

продолжительность хранения формовочной смеси.

Составы применяемой двухкомпонентной системы связующих веществ и формовочной смеси приведены в табл. 1.

Компонент-фенольная смола включает резол с неэтерифицированными концевыми метилольными группами, то есть концевыми группами структуры $-CH_2OH$, и растворитель, включающий компоненты:

LM1 диметилловый эфир C_4 - C_6 -дикарбоновой кислоты,

LM2 смесь ароматических углеводов,

LM3 метиловый эфир рапсового масла.

Компонент-фенольная смола из примеров 1.1 и 2.1 содержит в качестве добавки силан и 40% плавиковую кислоту (удлиняющая время жизни песка добавка). В другом примере компонент-фенольная не содержит добавок.

Компонент-полиизоцианат содержит дифенилметандиизоцианат (метилен-бис(фенил)изоцианат), MDI в качестве полиизоцианата, а также удлиняющую время жизни песка добавку и в качестве растворителя смесь ароматических углеводов.

Компонент-полиизоцианат из примеров 1.1, 1.2 и 1.3 содержит в качестве удлиняющей время жизни песка добавки смесь добавок, полученных преобразованием предварительной смеси вышеупомянутых компонентов (av), (bv) и (cv), как описано в заявке на патент WO 2013/117256, в количестве 1,2%, по отношению к общей массе компонента-полиизоцианата (пример 1.1) или 1,4%, по отношению к общей массе компонента-полиизоцианата (примеры 1.2 и 1.3). Компонент-полиизоцианат из примеров 2.1, 2.2 и 2.3 содержит в качестве удлиняющей время жизни песка добавки оксихлорид фосфора в количестве 0,3% по отношению к общей массе компонента-полиизоцианата.

В примерах не по изобретению 1.1 и 2.1 оба компонента системы связующих веществ применяются в обычном для уровня техники количестве и составе, эти примеры служат для сравнения. В примерах по изобретению содержание растворителя в компоненте-полиизоцианате по сравнению со сравнительным примером уменьшено, а содержание растворителя в компоненте-фенольной смоле по сравнению со сравнительным примером повышено. Во всех примерах по изобретению стехиометрическое отношение изоцианатных групп в компоненте-полиизоцианате к гидроксильным группам в компоненте-фенольной смоле меньше чем 1,2, в примерах 1.3 и 2.3 даже меньше чем 1.

В табл. 1:

GT - массовые части;

FGS - основной формовочный материал;

LM - растворитель;

BM - связующее вещество (за вычетом растворителей и добавок).

Результаты измерений прочности при изгибе в зависимости от продолжительности предшествующего получению литейного стержня хранения формовочной смеси и прошедшего после окончания продувки времени приведены в табл. 2. Измеренная через 15 с после окончания продувки прочность при изгибе решающая для пригодности стержней и далее обозначается как начальная прочность.

Таблица 1

| № при- ме- ра | Состав компонента-фенольной смолы | | | | | Состав компонента-полиизоцианата | | | Состав формовочной смеси | | | | | | | | |
|---------------------|-----------------------------------|---------|---------|---------|---------------|----------------------------------|--------|---------------|--|--------------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------------------|------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------|
| | резол, [%] | LM1 [%] | LM2 [%] | LM3 [%] | доба вки, [%] | MDI [%] | LM [%] | доба вки, [%] | GT компонентфенольная смола/100 GT FGS | GT компонентполиизоцианат/100 GT FGS | GT резол/100 GT FGS | GT MDI/100 GT FGS | масс. соотношение MDI/резол | GT BM/100 GT FGS | кол-во моль OH/100 GT FGS | кол-во моль NCO/100 GT FGS | соотношение NCO/OH |
| 1.1 | 50,83 | 17,1 | 18,63 | 12,99 | 0,45 | 85 | 13,8 | 1,2 | 0,75 | 0,75 | 0,38 | 0,64 | 1,680 | 1,02 | 0,00359 | 0,00483 | 1,345 |
| 1.2 | 47 | 20 | 20 | 13 | 0 | 95 | 3,6 | 1,4 | 0,9 | 0,6 | 0,40 | 0,57 | 1,439 | 0,97 | 0,00374 | 0,00431 | 1,152 |
| 1.3 | 44 | 21 | 21 | 14 | 0 | 95 | 3,6 | 1,4 | 1 | 0,5 | 0,44 | 0,48 | 1,080 | 0,88 | 0,00416 | 0,00360 | 0,864 |
| 2.1 | 50,83 | 17,1 | 18,63 | 12,99 | 0,45 | 85 | 14,7 | 0,3 | 0,75 | 0,75 | 0,38 | 0,64 | 1,380 | 1,02 | 0,00359 | 0,00483 | 1,345 |
| 2.2 | 47 | 20 | 20 | 13 | 0 | 95 | 4,3 | 0,7 | 0,9 | 0,6 | 0,40 | 0,57 | 1,439 | 0,97 | 0,00374 | 0,00431 | 1,152 |
| 2.3 | 44 | 21 | 21 | 14 | 0 | 95 | 4,3 | 0,7 | 1 | 0,5 | 0,44 | 0,48 | 1,080 | 0,88 | 0,00416 | 0,00360 | 0,864 |

Таблица 2

| № при- ме- ра | Формовочная смесь применяется сразу | | | Формовочная смесь применяется после хранения 1 час | | |
|---------------------|---|-------|---------|--|-------|---------|
| | стойкость к изгибу [Н/см ²] через | | | | | |
| | 15 сек | 1 час | 24 часа | 15 сек | 1 час | 24 часа |
| | после окончания продувки | | | | | |
| 1.1 | 217 | 380 | 480 | 200 | 395 | 470 |
| 1.2 | 230 | 370 | 435 | 235 | 365 | 435 |
| 1.3 | 245 | 330 | 425 | 250 | 370 | 425 |
| 2.1 | 220 | 390 | 480 | 205 | 385 | 465 |
| 2.2 | 240 | 395 | 455 | 255 | 410 | 460 |
| 2.3 | 250 | 355 | 430 | 270 | 375 | 435 |

В примерах с системой связующих веществ по изобретению (1.2, 1.3, 2.2, 2.3) достигают более высоких начальных прочностей при изгибе, хотя содержание связующего вещества (без растворителей и добавок) в формовочной смеси меньше, чем в сравнительных примерах. То, что прочности при изгибе примеров через 1 ч или через 24 ч ниже, чем в некоторых сравнительных примерах, на практике имеет второстепенное значение. Напротив, решающим при частично и полностью автоматизированном производстве литейных стержней является высокая начальная прочность для того, чтобы предотвратить поломку стержней во время обработки.

Неожиданно оказалось, что формовочные смеси по изобретению независимо от применяемых добавок имеют большую стабильность при хранении, чем сравнительные примеры. Это видно по тому, что прочность при изгибе образцов, полученных из хранящейся один час в закрытой емкости формовочной смеси по изобретению, не падает по отношению к соответствующей прочности при изгибе стержней, которые получены из свежеприготовленной формовочной смеси по изобретению.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Двухкомпонентная система связующих веществ для применения в процессе изготовления литейных форм/литейных стержней в холодных ящиках с использованием полиуретана (полиуретановый Cold-Vox процесс), состоящая из компонента-фенольной смолы и отдельного от него компонента-полиизоцианата, причем

компонент-фенольная смола включает ортоконденсированный фенольный резол с этерифицированными и/или неэтерифицированными концевыми метилольными группами, а также растворитель, и

компонент-полиизоцианат включает полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными

группами в молекуле,

при этом в компоненте-полиизоцианате содержание массовое полиизоцианата составляет 90% или более по отношению к общей массе компонента-полиизоцианата,

и при этом стехиометрическое отношение изоцианатных групп в компоненте-полиизоцианате к гидроксильным группам в компоненте-фенольной смоле имеет значение меньше чем 1,2, при этом

компонент-фенольная смола не содержит соединений из группы алкилсиликатов и олигомеров алкилсиликатов,

где содержание ортоконденсированного фенольного резола в компоненте-фенольной смоле находится в области от 30 до 50% по отношению к общей массе компонента-фенольной смолы,

где растворитель компонента-фенольной смолы состоит из

одного или нескольких соединений из группы диалкиловых сложных эфиров C_3 - C_6 -дикарбоновых кислот,

одного или нескольких ароматических углеводородов из группы алкилбензолов и алкенилбензолов, одного или нескольких соединений из группы алкиловых сложных эфиров насыщенных и ненасыщенных жирных кислот и где

общее количество соединений из группы ароматических углеводородов составляет от 5 до 35%,

общее количество соединений из группы диалкиловых сложных эфиров C_3 - C_6 -дикарбоновых кислот составляет от 5 до 35%,

общее количество алкиловых сложных эфиров жирных кислот составляет от 1 до 30%,

в каждом случае по отношению к общей массе компонента-фенольной смолы.

2. Двухкомпонентная система связующих веществ по п.1, где отношение неэтерифицированных концевых метилольных групп к этерифицированным концевым метилольным группам в ортоконденсированном фенольном резоле имеет значение больше 1, предпочтительно больше 2, предпочтительно больше 4 и особенно предпочтительно больше 10, при этом в ортоконденсированном фенольном резоле предпочтительно не содержится этерифицированных метилольных групп.

3. Двухкомпонентная система связующих веществ по п.1 или 2, где полиизоцианат по меньшей мере с двумя изоцианатными группами в молекуле выбирают из группы, состоящей из дифенилметандиизоцианата, полиметилениполифенилизоцианата (полимера MDI) и их смесей.

4. Двухкомпонентная система связующих веществ по одному из предшествующих пунктов, где стехиометрическое отношение изоцианатных групп в компоненте-полиизоцианате к гидроксильным группам в компоненте-фенольной смоле имеет значение в области от 0,5 до <1.

5. Двухкомпонентная система связующих веществ по одному из предшествующих пунктов, где в составе растворителя компонента-фенольной смолы одно или несколько соединений из группы алкиловых сложных эфиров насыщенных и ненасыщенных жирных кислот выбраны из алкиловых сложных эфиров растительных масел, предпочтительно из группы, состоящей из метилового эфира рапсового масла, метилового эфира таллового масла, бутилового эфира таллового масла, метилового эфира лауриновой кислоты, изопропилового эфира лауриновой кислоты, изопропилового эфира миристиновой кислоты и изобутилового эфира миристиновой кислоты.

6. Двухкомпонентная система связующих веществ по одному из предшествующих пунктов, где компонент-фенольная смола при 20°C имеет вязкость самое большее 100 мПа·с, предпочтительно самое большее 50 мПа·с, определенную согласно DIN 53019-1:2008-09.

7. Двухкомпонентная система связующих веществ по одному из предшествующих пунктов, где компонент-фенольная смола содержит менее 5%, предпочтительно менее 1% мономеров, которые выбирают из группы, состоящей из мономера незамещенного фенола и мономеров замещенных фенолов, по отношению к общей массе компонента-фенольной смолы.

8. Двухкомпонентная система связующих веществ по одному из предшествующих пунктов, где компонент-полиизоцианат дополнительно включает растворитель данного компонента-полиизоцианата, причем указанный растворитель включает одно или несколько соединений, которые выбирают из группы, состоящей из

диалкиловых сложных эфиров C_3 - C_6 -дикарбоновых кислот,

алкиловых сложных эфиров насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, предпочтительно алкиловых сложных эфиров растительных масел, предпочтительно из группы, состоящей из метилового эфира рапсового масла, метилового эфира таллового масла, бутилового эфира таллового масла, метилового эфира лауриновой кислоты, изопропилового эфира лауриновой кислоты, изопропилового эфира миристиновой кислоты и изобутилового эфира миристиновой кислоты,

алкиленкарбонатов, предпочтительно пропиленкарбоната,

циклоалканов,

циклических формалей,

ароматических углеводородов из группы, состоящей из алкилбензолов, алкенилбензолов, диалкилнафталинов, диалкенилнафталинов.

9. Двухкомпонентная система связующих веществ по одному из предшествующих пунктов, где

компонент-фенольная смола и/или компонент-полиизоцианат дополнительно содержит в качестве добавки одно или несколько веществ, которые выбирают из группы, состоящей из

силанов,

хлорангидридов кислот,

фтороводородной кислоты,

метансульфоновой кислоты,

фосфорных кислородных кислот,

смесей добавок, получаемых реактивованием предварительной смеси

(av) от 1,0 до 50,0 мас.% метансульфоновой кислоты,

(bv) одного или нескольких сложных эфиров одной или нескольких фосфорных кислородных кислот, причем общее количество упомянутых сложных эфиров находится в области от 5,0 до 90,0 мас.%, и

(cv) одного или нескольких силанов, которые выбирают из группы, состоящей из аминсиланов, эпоксисиланов, меркаптосиланов и уреидосиланов, при этом общее количество упомянутых силанов находится в области от 5,0 до 90,0 мас.%,

при этом содержание воды составляет максимально 0,1 мас.%, в каждом случае в расчете на общее количество компонентов (av), (bv) и (cv) в предварительной смеси.

10. Смесь для отверждения путем ее приведения в контакт с третичным амином или со смесью из двух или нескольких третичных аминов, причем

(a) данную смесь получают смешиванием компонентов двухкомпонентной системы связующих веществ по одному из пп.1-9, и/или

(b) данная смесь включает компоненты двухкомпонентной системы связующих веществ по одному из пп.1-9, причем в расчете на общую массу смеси

содержание ароматических углеводородов составляет меньше чем 27,6% и

содержание метилового эфира рапсового масла составляет меньше чем 27,6%.

11. Смесь по п.10, дополнительно включающая основной формовочный материал или смесь нескольких основных формовочных материалов, при этом отношение общей массы основного формовочного материала к общей массе остальных компонентов смеси находится в области от 100:2 до 100:0,4, предпочтительно от 100:1,5 до 100:0,6.

12. Способ получения изделий из группы, состоящей из питателей, литейных форм и литейных стержней, включающий стадии:

подготовка или получение основного формовочного материала или смеси нескольких основных формовочных материалов,

смешивание основного формовочного материала или смеси нескольких основных формовочных материалов с компонентом-фенольной смолой и компонентом-полиизоцианатом двухкомпонентной системы связующих веществ по одному из пп.1-9, с образованием пригодной для отверждения контактом с газообразным третичным амином или со смесью из двух или нескольких газообразных третичных аминов формовочной смеси, при этом в формовочной смеси стехиометрическое отношение изоцианатных групп в компоненте-полиизоцианате к гидроксильным группам в компоненте-фенольной смоле имеет значение меньше чем 1,2,

формование формовочной смеси и

приведение в контакт сформованной формовочной смеси с газообразным третичным амином или смесью из двух или нескольких газообразных третичных аминов в полиуретановом Cold-Box процессе, так что сформованная формовочная смесь отверждается с образованием изделий из группы, состоящей из питателей, литейных форм и литейных стержней, при этом применяют общее количество газообразного третичного амина, которое меньше чем 0,08 моль, на 1 моль изоцианатных групп.

13. Изделие из группы, состоящей из питателей, литейных форм и литейных стержней, полученное способом по п.12.

14. Применение двухкомпонентной системы связующих веществ по одному из пп.1-9 для связывания основных формовочных материалов или смеси основных формовочных материалов в процессе изготовления питателей/литейных форм/литейных стержней в холодных ящиках с использованием полиуретана (полиуретановый Cold-Box процесс).

15. Применение смеси по п.10 для связывания основных формовочных материалов или смеси основных формовочных материалов в процессе изготовления питателей/литейных форм/литейных стержней в холодных ящиках с использованием полиуретана (полиуретановый Cold-Box процесс).

