(19) Евразийское патентное ведомство

(21) 202192451 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.11.26

(22) Дата подачи заявки
2020.03.09

(51) Int. Cl. ***B22C 1/22*** (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/54 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01)
C08K 5/21 (2006.01)
C08L 61/14 (2006.01)

(54) ЛОВУШКА ФОРМАЛЬДЕГИДА ДЛЯ СВЯЗУЮЩИХ СИСТЕМ

(31) **10 2019 106 021.4**
(32) **2019.03.08**
(33) **DE**
(86) **PCT/EP2020/056210**
(87) **WO 2020/182724 2020.09.17**

(71) Заявитель:
ХЮТТЕНЕС-АЛЬБЕРТУС ХЕМИШЕ ВЕРКЕ ГЕЗЕЛЛЬШАФТ МИТ БЕШРЕНКТЕР ХАФТУНГ (DE)

(72) Изобретатель:
Клозе Анника, Винкельхаус Даниэль (DE)

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

(57) Описана связующая система, в частности, для применения в способе из группы, состоящей из способа в холодном ящике с образованием полиуретана и ХТС-способа с образованием полиуретана.

202192451 A1

202192451 A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-570200EA/022

ЛОВУШКА ФОРМАЛЬДЕГИДА ДЛЯ СВЯЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Настоящее изобретение относится к связующей системе, в частности, для применения в способе из группы, состоящей из способа в холодном ящике с образованием полиуретана и ХТС-способа с образованием полиуретана; к формовочной смеси, содержащей эту связующую систему; к способу, в котором применяется связующая система согласно изобретению; а также к изделию из группы, состоящей из литейных форм и литейных стержней. Настоящее изобретение относится также к применению веществ, выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, для получения связующей системы согласно изобретению или формовочной смеси согласно изобретению, а также к применению связующей системы согласно изобретению или формовочной смеси согласно изобретению для изготовления изделий из группы, состоящей из литейных форм, литейных стержней и питателей.

При изготовлении питателей, литейных форм и литейных стержней часто для связывания основного формовочного материала используются связующие системы, холодно-твердеющие с образованием полиуретана. Эти связующие системы содержат два компонента: полиол (обычно растворенный в растворителе) с по меньшей мере двумя ОН-группами на молекулу (полиольный компонент) и полиизоцианат (растворенный в растворителе или без растворителя) с по меньшей мере двумя изоцианатными группами на молекулу (полиизоцианатный компонент). Полиольный компонент чаще всего представляет собой растворенную в растворителе фенольную смолу. Поэтому полиольный компонент далее будет называться компонентом фенольной смолы. Оба компонента связующего, которые добавляются в основной формовочный материал для получения формовочной смеси и смешиваются с ней, в формованной формовочной смеси вступают в реакцию полиприсоединения с образованием полиуретанового связующего. При этом отверждение связующей системы происходит в присутствии щелочных катализаторов, предпочтительно в виде третичных аминов, которые после формования формовочной смеси вводятся в формовочный инструмент с газом-носителем (способ в холодном ящике с образованием полиуретана) или которые добавляются в формовочную смесь до формования в виде раствора (ХТС-способ с образованием полиуретана). Такие связующие системы описаны, например, в патентных заявках WO2017/153474 A1 и WO2016/165916 A1.

При обработке фенолформальдегидных смол невозможно полностью избежать выделения формальдегида. Эти выделения при переработке фенолформальдегидных смол, а также испарение и улетучивание газообразного формальдегида из питателей, литейных стержней и литейных форм, образованных в процессе в холодном ящике с образованием полиуретана или ХТС-процессе с образованием полиуретана, представляют собой значительную нагрузку на рабочее место, и в большинстве случаев случаи не могут быть адекватно уловлены с помощью таких защитных мер, как вытяжные шкафы и т.п.

Выделению формальдегида из таких питателей, литейных стержней и литейных форм благоприятствует, в частности, повышенная температура. Правда, в процессе в холодном ящике с образованием полиуретана и в ХТС-процессе с образованием полиуретана отверждение связующей системы происходит без подвода тепла. Однако при использовании питателей, литейных стержней и литейных форм при разливке металлов всегда существуют условия, при которых выделяется формальдегид.

В документе DE 10244442 A1 описан консервант с уменьшенным выделением формальдегида, который содержит по меньшей мере один ацеталь формальдегида и по меньшей мере одну присадку, снижающую выделение, выбранную, среди прочих, из мочевины и аминокислот, например, для консервации смазочно-охлаждающих жидкостей, топлива, лаков, дисперсий или красок на водной основе. Документ DE 10244442 A1 относится к области техники, очень далекой от области настоящей заявки.

В DE 2349598 B описано связующее на основе продуктов конденсации фенола с формальдегидом, возможно с добавками резолов и модификаторов, и включающее отвердитель, для использования в формовочных массах горячего отверждения, в частности, в формовочных литьевых смесях для литья в оболочковые формы, отличающееся тем, что продукт конденсации фенола с формальдегидом дополнительно содержит одноосновные карбоновые аминокислоты. Аминокислота добавляется уже при получении продукта конденсации фенола с формальдегидом, так что аминокислота "конденсируется", то есть встраивается в продукт конденсации фенола с формальдегидом. Следовательно, аминокислота при изготовлении питателей, литейных стержней и литейных форм больше недоступна (или доступна лишь в относительно небольшом количестве) как ловушка формальдегида. Целью добавления аминокислот к связующему, согласно DE 2349598 B, является повышение растворимости связующего в воде. Уменьшение выделений формальдегида в описании DE 2349598 B не рассматривается.

В некоторых случаях изготовление питателей, литейных стержней и литейных форм включает в себя дополнительные этапы после отверждения связующей системы, на которых формованные изделия, полученные в процессе в холодном ящике с образованием полиуретана или ХТС-процессе с образованием полиуретана, испытывают действие повышенной температуры.

В частности, при разливке чугуна и стали предпочтительно используются литейные формы и литейные стержни, поверхность которых имеет участки, на которых находится покрытие, содержащее частицы одного или более огнеупорных материалов. Это покрытие образует поверхность формы или стержня, которая в процессе литья контактирует с расплавленным металлом. Такое покрытие обычно называют литейной краской или литейным покрытием. Это покрытие действует как граничный и/или барьерный слой по отношению к разливаемому металлу и служит, среди прочего, для подавления механизмов образования дефектов литья на границе раздела между металлом и стержнем или формой и/или для целенаправленного использования металлургических эффектов. Вообще говоря, литейные краски в литейной технологии должны в первую

очередь выполнять следующие функции, известные специалистам:

- улучшение гладкости поверхности отливки, и/или

- предотвращение химических реакций между компонентами формовочной смеси и расплавленным металлом, что облегчает разделение формы/стержня и отливки, и/или

- предотвращение поверхностных дефектов отливки, таких как пузырьки газа, изъязвления, просечки и/или выбоины.

Готовые к применению композиции (на практике обычно называемые композициями литейной краски) для получения покрытий на литейных формах и литейных стержнях обычно представляют собой суспензии мелкозернистых, огнеупорных или высокоогнеупорных неорганических материалов (огнеупоров) в жидкости-носителе (например, воде, алканолах или смесях воды и одного или более алканолов), при этом в жидкости-носителе часто суспендированы или растворены и другие компоненты. При изготовлении литейной формы или литейного стержня композицию литейной краски наносят на соответствующие участки поверхности формованного изделия и затем жидкость-носитель удаляют посредством термообработки, при этом образуется покрытие. Удаление жидкости-носителя проводится обычно при температуре выше 40°C, предпочтительно в диапазоне от 50°C до 200°C. При этих температурах формованные изделия, которые были получены из формовочной смеси, содержащей связующую систему, отверждающуюся с образованием полиуретана, выделяют значительные количества формальдегида. Такие выделения представляют собой значительную нагрузку на рабочее место.

Формальдегид, выделения которого надлежит снизить согласно изобретению, происходит, в частности, из двух следующих источников:

- молекулярный формальдегид (т.е. формальдегид, не связанный в фенольной смоле), вносимый в формовочную смесь с компонентом (i) фенольной смолы,

- формальдегид, который при тепловой нагрузке выделяется из питателей, литейных стержней и литейных форм вследствие по меньшей мере частичного разложения связующего (полиуретана, образованного из фенольной смолы компонента (i) фенольной смолы и полиизоцианата полиизоцианатного компонента (ii).

Настоящее изобретение обеспечивает средства и способы уменьшения выделений формальдегида из обоих источников.

Задача настоящего изобретения состоит в снижении выделений формальдегида, который выделяется, в частности (но не только), при термической нагрузке из питателей, литейных стержней и литейных форм, которые были изготовлены из формовочной смеси со связующей системой, содержащей компонент фенольной смолы и полиизоцианатный компонент.

Согласно первому аспекту изобретения, эта задача решена посредством связующей системы, в частности, для применения в процессе из группы, состоящей из процесса в холодном ящике с образованием полиуретана и ХТС-процесса с образованием полиуретана, причем связующая система содержит:

(i) компонент фенольной смолы, содержащий

a) одну или более фенольных смол,

b) растворитель,

причем в расчете на полную массу компонента (i) фенольной смолы концентрация фенольных смол a) составляет от 40% до 60%, предпочтительно от 45% до 60%, особенно предпочтительно от 48% до 55%,

(ii) полиизоцианатный компонент, содержащий

c) один или более изоцианатов с по меньшей мере двумя изоцианатными группами на молекулу,

d) необязательно, растворитель,

причем в расчете на полную массу полиизоцианатного компонента (ii) концентрация изоцианатов c) составляет от 60% до 100%, предпочтительно от 70% до 98%, особенно предпочтительно от 75% до 95%,

(iii) дополнительный компонент, содержащий

e) одно или более веществ, выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины,

причем компоненты (i), (ii) и (iii) пространственно отделены друг от друга.

Связующая система согласно изобретению предпочтительно состоит из

(i) компонента фенольной смолы, какой определен выше (в частности, в одном из описываемых ниже предпочтительных вариантов осуществления),

(ii) отделенного от него полиизоцианатного компонента, какой определен выше (в частности, в одном из описываемых ниже предпочтительных вариантов осуществления), и

(iii) дополнительного компонента, содержащего

e) одно или более веществ, выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, какие определены выше.

Особенно предпочтительно, связующая система согласно изобретению содержит или состоит из

(i) компонента фенольной смолы, какой определен выше,

(ii) отделенного от него полиизоцианатного компонента, какой определен выше, и

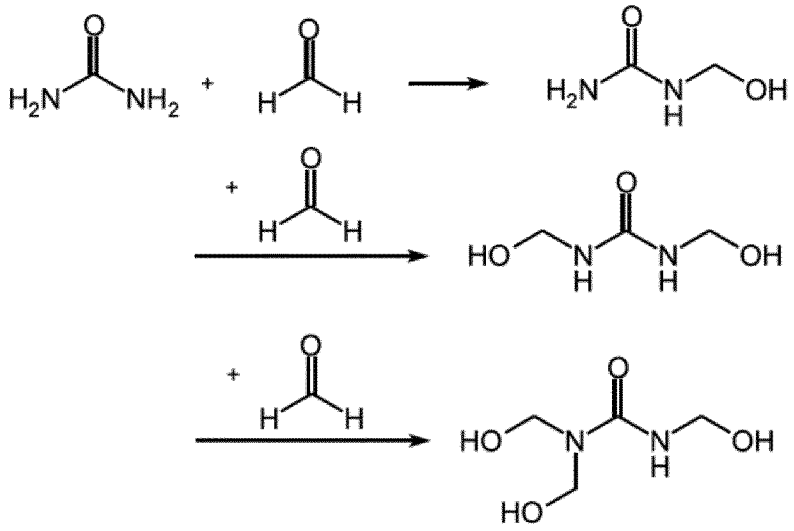
(iii) дополнительного компонента, содержащего или состоящего из глицина.

В связующей системе согласно изобретению стехиометрическое отношение изоцианатных групп в полиизоцианатном компоненте (ii) к гидрокси-группам в компоненте (i) фенольной смолы предпочтительно составляет от 0,5 до 1,5, более предпочтительно от 0,6 до 1,4, более предпочтительно от 0,7 до 1,3, особенно предпочтительно от 0,8 до 1,2, в высшей степени предпочтительно от 0,9 до 1,1, особенно предпочтительно от 0,95 до 1,05. Хотя во многих случаях предпочтительно, чтобы стехиометрическое отношение изоцианатных групп в полиизоцианатном компоненте (ii) к гидрокси-группам в компоненте (i) фенольной смолы было близко к 1, встречаются также случаи, когда предпочтительно, чтобы имелся избыток изоцианатных групп по отношению к гидрокси-группам, а также случаи, в которых предпочтительно наличие

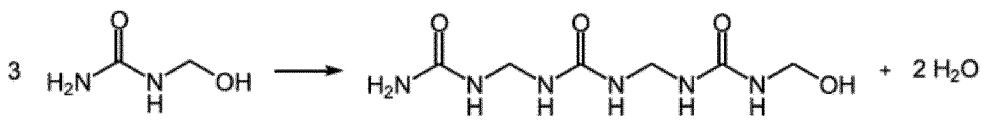
избытка гидрокси-групп по отношению к изоцианатным группам.

В связующей системе согласно изобретению компонент (i) фенольной смолы, полиизоцианатный компонент (ii) и дополнительный компонент (iii) отделены друг от друга, т.е. они находятся в разных контейнерах. Реакция присоединения (образование полиуретана) между фенольной смолой компонента (i) фенольной смолы и полиизоцианатом полиизоцианатного компонента (ii) должна начинаться только после того, как оба компонента (i) и (ii) будут смешаны в формовочной смеси с основным формовочным материалом и факультативными другими составляющими готовящейся формовочной смеси, и эта формовочная смесь будет сформована.

В результате реакции с формальдегидом вещества e), выбранные из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, способны связывать молекулярный формальдегид с образованием нелетучих продуктов реакции, то есть они действуют как ловушки формальдегида. Структуры образующихся при этом продуктов реакции специалисту известны. При реакции веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, происходит метилолирование аминогрупп аминокислот или мочевины. В случае мочевины реакция протекает следующим образом:



В случае мочевины в качестве вещества e), в частности, при воздействии тепла, возможно удлинение цепи в результате реакции конденсации с образованием метиленовых групп:



Образующиеся при этом продукты могут вступать в дальнейшие реакции конденсации, так что образуются длинноцепочечные, возможно сшитые, похожие на смолы продукты со структурой, близкой к структуре мочевиноформальдегидных смол.

Не связывая себя какой-либо теорией, в настоящее время можно предполагать, что

в соответствии с настоящим изобретением при реакции одного или более веществ e) из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, с формальдегидом образуются продукты реакции, которые не содержат фенольных колец, поскольку вещества e) из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, встречаются с компонентом (i) фенольной смолы связующей системы согласно изобретению только при приготовлении формовочной смеси. К этому моменту в компоненте (i) фенольной смолы связующего согласно изобретению реакция конденсации между фенолом и формальдегидом уже завершилась. Это существенно отличается от процедуры согласно DE 2349598 B, поскольку здесь аминокислоты добавляются уже при получении продукта конденсации фенола с формальдегидом (фенольной смолы), так что они встраиваются в продукт конденсации фенола с формальдегидом ("конденсируются").

Так как в компоненте (iii) связующей системы согласно изобретению не содержится формальдегида, вышеупомянутая реакция веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, с формальдегидом имеет место только тогда, когда содержащиеся в компоненте (iii) связующей системы согласно изобретению вещества e), выбранные из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, вступают в контакт с молекулярным формальдегидом. Это имеет место, например, когда при приготовлении формовочной смеси компонент (iii) связующей системы согласно изобретению соединяется с компонентом (i) фенольной смолы, который имеет значительную концентрацию молекулярного формальдегида (детали смотри ниже), или когда формованное изделие, образованное из такой формовочной смеси, испытывает термическую нагрузку. Неожиданно оказалось, что вещества e), выбранные из группы, состоящей из мочевины и аминокислот, способны очень эффективно снижать выделения формальдегида. То есть, реакция между веществом e), находящимся в твердой форме, и газообразным формальдегидом на удивление очень эффективна.

Правда, в некоторых случаях согласно изобретению предпочтительно использовать для получения формованных изделий связующую систему, компонент (i) фенольной смолы которой имеет очень низкую концентрацию молекулярного формальдегида (детали смотри ниже), и отверждать связующую систему без подвода тепла по способу из группы, состоящей из способа в холодном ящике с образованием полиуретана и ХТС-способа с образованием полиуретана (детали смотри ниже). Однако формованные изделия, изготовленные таким образом, также имеют тенденцию со временем выделять формальдегид, особенно при воздействии тепла. В результате реакции с содержащимися в компоненте (iii) связующей системы согласно изобретению веществами, выбранными из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, формальдегид связывается с образованием нелетучих продуктов реакции, так что выделение формальдегида уменьшается.

Аминокислоты e) предпочтительно выбраны из группы, состоящей из аланина, глицина, изолейцина, метионина, пролина, валина, гистидина, фенилаланина, триптофана, тирозина, аспаргина, глутамина, цистеина, метионина, серина, треонина, тирозина,

лизина, аргинина и гистидина, особенно предпочтительно из группы, состоящей из глицина, глутамина, аланина, валина и серина. Особенно предпочтителен глицин.

В компоненте (iii) суммарная концентрация веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, предпочтительно составляет от 0,1% до 100%, предпочтительно от 10% до 80%, особенно предпочтительно от 15% до 60%, всегда в расчете на полную массу компонента (iii).

В первом, предпочтительном согласно изобретению, варианте осуществления компонент (iii) связующей системы согласно изобретению состоит из одного или более веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины.

Во втором варианте осуществления компонент (iii) связующей системы согласно изобретению, помимо одного или более веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, содержит одну или более дополнительных составляющих, которые при 25°C и 101,325 кПа находятся в твердом состоянии. Например, компонент (iii) помимо

e) одного или более веществ, выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, предпочтительно глицина,

содержит

f) одну или более дополнительных составляющих из группы, состоящей из оксида железа, крахмала, гранулята кукурузных початков, древесной муки, основных формовочных материалов (например, кварца), графита, оксида магния и сподумена.

Таким образом, в этом втором варианте осуществления компонент (iii) связующей системы согласно изобретению представляет собой смесь, содержащую вышеназванные составляющие e) и f) или состоящую из вышеназванных составляющих e) и f).

Дополнительные составляющие f) компонента (iii) связующей системы согласно изобретению целесообразно выбирать из обычных составляющих формовочных смесей (как, например, основные формовочные материалы) и составляющих обычных присадочных смесей для формовочных смесей, например, обычных смесей присадок для предотвращения дефектов литья. Такие присадочные смеси специалистам известны.

Например, компонент (iii) связующей системы согласно изобретению представляет собой смесь, содержащую или состоящую из

e) одного или более веществ, выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, предпочтительно глицина,

f) одной или более составляющих, которые содержатся в готовящейся формовочной смеси, например, основного формовочного материала.

Добавление веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, в качестве составляющих смеси с одним или более другими составляющими f), которые и так уже содержатся в готовящейся формовочной смеси, как, например, основные формовочные материалы, облегчает дозировку и смешивание компонента (iii) при получении формовочной смеси. Что касается подходящих основных формовочных материалов, следует обратиться к сказанному в связи со вторым аспектом изобретения.

Например, компонент (iii) связующей системы согласно изобретению представляет собой смесь, содержащую или состоящую из

e) одного или более веществ, выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, предпочтительно глицина,

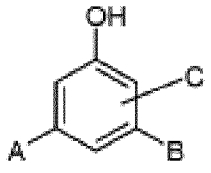
f) одной или более составляющих обычных присадочных смесей для формовочных смесей, например, выбранных из группы, состоящей из оксида железа, крахмала, гранулята кукурузных початков, древесной муки, графита, оксида магния, кварца и сподумена.

Добавление веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, в качестве составляющей смеси вместе с составляющими обычных присадочных смесей для формовочных смесей облегчает дозировку и смешивание компонента (iii) во время приготовления формовочной смеси и уменьшает число компонентов, соединяемых друг с другом при приготовлении формовочной смеси.

Доля составляющих, находящихся при 25°C и 101,325 кПа в твердом состоянии, включая вещества e), выбранные из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, предпочтительно составляет от 50% до 100%, предпочтительно от 75% до 100%, особенно предпочтительно от 85% до 100%, в расчете на полную массу компонента (iii). Компонент (iii) предпочтительно представляет собой твердое вещество или гомогенную смесь твердых веществ, в частности, в форме порошка или зерен. Чтобы избежать образования пыли, в некоторых случаях предпочтительно, чтобы компонент (iii) также содержал небольшую долю оставляющих, которые при 25°C и 101,325 кПа находятся в жидкой форме. Например, твердые составляющие компонента (iii) можно смешать с жидким составом, который соответствует составу компонента (i) фенольной смолы связующей системы. Доля составляющих компонента (iii), находящихся при 25°C и 101,325 кПа в жидкой форме, предпочтительно составляет 20% или менее, предпочтительно 10% или менее, особенно предпочтительно 5% или менее, или даже 1% или менее, в расчете на полную массу компонента (iii).

Компоненты (i) фенольной смолы для связующих систем, в частности, для применения в процессе из группы, состоящей из процесса в холодном ящике с образованием полиуретана и XTC-процесса с образованием полиуретана, в уровне техники известны.

Фенольные смолы a) являются продуктами конденсации одного или более фенольных мономеров общей формулы (II)



(II)

с одним или более альдегидами общей формулы R'CHO, в которой R' означает атом водорода или алкильную группу с 1-8 атомами углерода. В формуле (II) A, B и C

независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода, ненасыщенных алифатических групп с числом атомов углерода не более 16 и насыщенных алифатических групп с числом атомов углерода не более 16. При этом алифатические группы предпочтительно являются алкильными группами, предпочтительно из группы, состоящей из метила, этила, н-пропила, изопропила, н-бутила, изобутила, трет-бутила, октила и нонила, или алкенильными группами, предпочтительно из группы, состоящей из пентадеценила, пентадекадиенила и пентадекатриенила. Предпочтительными являются фенольные мономеры формулы (II), в которых по меньшей мере один из заместителей A, B и C, предпочтительно два из заместителей A, B и C или все заместители A, B и C являются атомом водорода.

Подходящие для получения фенольных смол фенольные мономеры, отвечающие формуле (II), представляют собой, например, фенол (гидроксибензол C_6H_5OH), алкилфенолы, как, например, о-крезол, м-крезол, п-крезол, п-бутилфенол, п-октилфенол, п-нонилфенол, а также карданол (обозначение соединений формулы (II), в которой A и C означают водород, а B является алифатической неразветвленной алкильной или алкенильной группой с 15 атомами углерода и 0, 1, 2 или 3 двойными связями).

Предпочтительными фенольными мономерами для получения фенольных смол являются фенол (гидроксибензол C_6H_5OH), о-крезол, карданол и их смеси. В качестве альдегида для получения фенольных смол предпочтителен формальдегид, который может также использоваться в форме параформальдегида. Формальдегид используется самостоятельно как единственный альдегид или в комбинации с одним или более другими альдегидами.

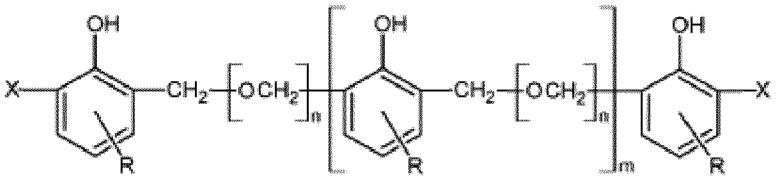
Компонент (i) фенольной смолы связующей системы согласно изобретению предпочтительно содержит фенольную смолу a) в виде орто-конденсированного резола. "Орто-конденсированный резол" означает фенольную смолу, молекулы которой содержат

- ароматические кольца, образованные из фенольных мономеров, связанных мостиками метиленового эфира в орто, орто'-положении,

- и находящиеся в орто-положении концевые (терминальные) метилольные группы, причем концевые метилольные группы могут быть этерифицированы.

Термин "орто" или "орто'" означает орто-положение, соответственно орто'-положению по отношению к гидрокси-группе фенола. При этом не исключается, что в молекулах орто-конденсированных резолов, предпочтительно использующихся согласно изобретению, имеются также ароматические кольца, связанные метиленовыми группами (помимо ароматических колец, связанных мостиками метиленового эфира). Равным образом, не исключается, что в молекулах орто-конденсированных резолов, предпочтительно использующихся согласно изобретению, имеются также концевые атомы водорода или концевые метильные группы (при использовании о-крезола в качестве дополнительного исходного продукта, смотри ниже) в орто-положении (помимо концевых метилольных групп в орто-положении). При этом в молекулах орто-конденсированных резолов, предпочтительно использующихся согласно изобретению,

отношение мостиков метиленового эфира к метиленовым мостикам составляет 1:1 или больше, а отношение концевых (терминальных) метилольных групп в орто-положении к концевым атомам водорода или концевым метильным группам в орто-положении также составляет 1:1 или более. Такие фенольные смолы называют также бензилэфирными смолами. Структура такого орто-конденсированного резола представима общей формулой (III):



(III)

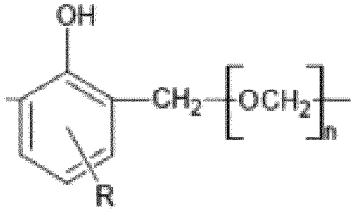
В формуле (III):

- X выбран из группы, состоящей из водорода, метильной группы CH_3, метилольной группы CH_2OH и этерифицированных метилольных групп, причем предпочтительно по меньшей мере одна из групп X является метилольной группой CH_2OH или этерифицированной метилольной группой,

- R означает водород или заместитель в мета- или пара-положении к гидрокси-группе фенола, предпочтительно выбранный из группы, состоящей из метила, н-бутила, изобутила, трет-бутила, октила, нонила, пентадеценила, пентадекадиенила и пентадекатриенила,

- m означает 1 или целое число > 1, предпочтительно целое число от 1 до 10,

- n для каждой из m+1 групп (IIIa)



(IIIa)

независимо выбран из 0 и 1, причем число групп (IIIa) с n=1 больше, чем число групп (IIIa) с n=0, или число групп (IIIa) с n=1 равно числу групп (IIIa) с n=0.

Термин "орто-конденсированный резол" или "орто-конденсированный фенольный резол" (по-английски: orto-condensed phenolic resole) охватывает, в соответствии с обычным профессиональным пониманием, соединения, описанные в учебнике "Phenolic Resins: A century of progress" (L. Pilato, Ed. Springer, 2010), в частности, на странице 477 на фигуре 18.22. Этот термин охватывает также "смолы на основе бензилового эфира (орто-фенольные резолы"), указанные в бюллетене R 305 Общества немецких металлургов "Urethan-Cold-Box-Verfahren" (февраль 1998) в пункте 3.1.1. Кроме того, этот термин охватывает также "фенольные смолы типа бензилового эфира", описанные в патенте EP 1057554 B1, смотри, в частности, абзацы [0004] - [0006].

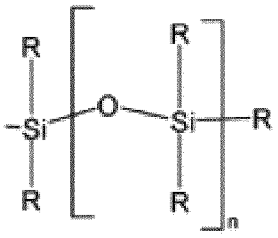
Орто-конденсированные резолы можно получить посредством поликонденсации фенольных мономеров с водородом в орто-положении и в орто'-положении по отношению к гидрокси-группе в условиях молярного избытка формальдегида. Кроме фенольных мономеров с водородом в орто-положении и в орто'-положении относительно гидрокси-группы, можно в качестве другого фенольного мономера использовать о-крезол. Предпочтительно, формальдегид и фенольные мономеры приводят в реакцию в мольном отношении от более 1:1 до 2:1, предпочтительно от 1,2:1 до 1,5:1 в жидкой фазе, типично при температуре ниже 130°C, в условиях катализа ионами двухвалентного металла (предпочтительно Zn^{2+}) в слабо кислой среде. Получение орто-конденсированных резолов или смол на основе бензилового эфира в уровне техники известно, смотри, среди прочего, EP 1057554 B1.

Фенольная смола a) предпочтительно представляет собой орто-конденсированный резол, содержащий

- концевые неэтерифицированные метилольные группы $-CH_2OH$

и/или

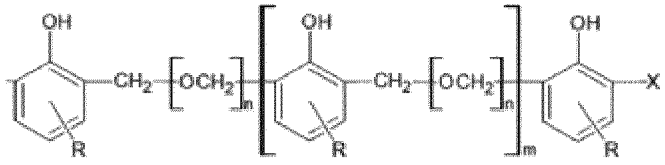
- концевые этерифицированные метилольные группы $-CH_2OZ$, где Z означает
- линейный или разветвленный алкильный остаток с 1-12 атомами углерода,
- или аралкильный остаток с 7-9 атомами углерода или фурфурильный остаток, или
- группу со структурой согласно формуле (IV)



(IV)

причем в формуле (IV) n означает целое число от 0 до 20, предпочтительно от 0 до 4,

и каждый R независимо от других R выбран из группы, состоящей из гидрокси-групп, алкокси-групп с 1-6 атомами углерода (предпочтительно этокси-, пропокси- или бутокси-групп) и групп с резольной структурой согласно формуле (IIIb)



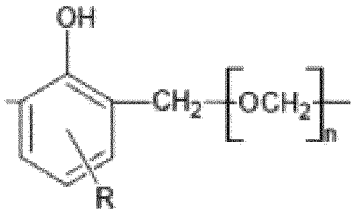
(IIIb)

причем в формуле (IIIb)

- X означает водород, или метильную группу, или метилольную группу CH_2OH,
- R означает водород или заместитель в мета- или пара-положении по отношению к фенольной гидрокси-группе, предпочтительно из группы, состоящей из метила, н-бутила,

изобутила, трет-бутила, октила, нонила, пентадеценила, пентадекадиенила и пентадекатриенила,

- m означает 1 или целое число > 1, предпочтительно целое число от 1 до 10,
- n для каждой из m+1 групп (IIIa)



(IIIa)

независимо выбран из 0 и 1, причем число групп (IIIa) с n=1 больше, чем число групп (IIIa) с n=0, или число групп (IIIa) с n=1 равно числу групп (IIIa) с n=0.

Предпочтительно, в формуле (IV) всего один из остатков R имеет резольную структуру согласно описанной выше формуле (IIIb) или ни один не имеет.

В этерифицированной концевой метилольной группе, описанной выше, атом водорода, который в неэтерифицированной концевой метилольной группе $-CH_2OH$ связан с атомом кислорода, заменен радикалом Z.

При этом в первом предпочтительном альтернативном варианте (как указано выше) Z является линейным или разветвленным алкильным остатком с 1-12 атомами углерода, т.е. группы $-CH_2OZ$ являются алкоксиметиленовыми группами. При этом предпочтительными являются алкильные остатки с 1-9 атомами углерода, предпочтительно из группы, состоящей из метила, этила, н-пропила, изопропила, н-бутила, изобутила, трет-бутила и этилгексила. Такие смолы можно получить посредством взаимодействия гидрокси-групп неэтерифицированных концевых метилольных групп $-CH_2OH$ орто-конденсированного резола с первичными, вторичными или третичными алканолами, например, метанолом, этанолом, н-пропанолом, изопропанолом, н-бутанолом, изобутанолом, трет-бутанолом и этилгексиловым спиртом.

Во втором предпочтительном альтернативном варианте (как указано выше) Z является линейным или разветвленным аралкильным остатком (алкильным остатком, замещенным арильными группами) с 5-9 атомами углерода, или фурфурильным остатком. При этом предпочтительными остатками R являются бензил и фурфурил. Такие смолы можно получить посредством взаимодействия гидрокси-групп неэтерифицированных концевых метилольных групп $-CH_2OH$ орто-конденсированного резола с фурфуриловым спиртом или аралкиловым спиртом, например, бензиловым спиртом.

В следующем предпочтительном альтернативном варианте остаток Z этерифицированной концевой метилольной группы орто-конденсированного резола имеет структуру согласно описанной выше формуле (IV). При этом предпочтительно в формуле (IV) n=0, один из остатков R имеет резольную структуру согласно формуле (IIIb), а другие остатки представляют собой этокси-группы, или все остатки R в формуле (IV) являются этокси-группами. Такие резолы можно получить посредством взаимодействия

неэтерифицированных гидрокси-групп (т.е. гидрокси-групп неэтерифицированных концевых метилольных групп -CH_2OH) орто-конденсированного резола со сложными эфирами ортокремниевой кислоты. Детали смотри в патентной заявке WO 2009/130335.

В фенольной смоле a) отношение концевых метилольных групп CH_2OH к этерифицированным концевым метилольным группам CH_2OZ предпочтительно больше 1, предпочтительно больше 2, более предпочтительно больше 4 и особенно предпочтительно больше 10. При этом, разумеется, указанные отношения относятся не к концевым метилольным группам единственной молекулы резола, а ко всей совокупности концевых (этерифицированных и неэтерифицированных) метилольных групп всех молекул резола в компоненте (i) фенольной смолы . При этом резол a) представляет собой смесь молекул резола с двумя этерифицированными концевыми метилольными группами, молекул резола с одной этерифицированной концевой метилольной группой, молекул резола с одной неэтерифицированной концевой метилольной группой и молекул резола с двумя неэтерифицированными концевыми метилольными группами, в соответствии с желаемым соотношением.

Термин "растворитель" b) охватывает как отдельные соединения, действующие как растворитель, так и смеси разных соединений, действующие как растворитель. Растворитель b) является жидкостью, в которой растворены составляющая a) и, возможно, другие составляющие компонента (i) фенольной смолы, если они являются твердыми веществами, или с которой могут смешиваться составляющая a) и, возможно, другие составляющие компонента (i) фенольной смолы, если они являются жидкостями, так что компонент фенольной смолы состоит из одной жидкой фазы. Растворитель b) служит, в частности, для регулирования вязкости компонента (i) фенольной смолы таким образом, чтобы облегчить смешение с основным формовочным материалом.

Растворитель b) компонента (i) фенольной смолы предпочтительно выбран из группы, состоящей из

- диалкиловых эфиров C_4-C_6-дикарбоновых кислот (на практике часто называемых двухосновными эфирами), предпочтительно из группы, состоящей из диметиладипата, диметилглутарата и диметилсукцината,

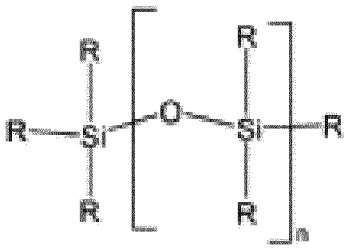
- насыщенных и ненасыщенных алкиловых эфиров жирных кислот, предпочтительно алкиловых эфиров растительного масла, предпочтительно из группы, состоящей из метилового эфира рапсового масла, метилового эфира таллового масла, бутилового эфира таллового масла, метилового эфира лауриновой кислоты, изопропилового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

- алкиленкарбонатов, предпочтительно пропиленкарбоната,

- веществ из группы, состоящей из масла из скорлупы орехов кешью, компонентов масла из скорлупы орехов кешью и производных масла из скорлупы орехов кешью, предпочтительно из кардола, карданола, а также производных и олигомеров этих соединений,

- углеводородов, жидких при 25°C и 101,325 кПа, предпочтительно из группы, состоящей из циклоалканов, алканов с 6-22 атомами углерода и ароматических углеводородов, причем ароматические углеводороды предпочтительно выбираются из группы, состоящей из алкилбензолов, алкенилбензолов, диалкилнафталинов, диалкенилнафталинов,

- соединений из группы алкилсиланов, алкил/алкокси-силанов, алкоксисиланов, алкилсилоксанов, алкил/алкокси-силоксанов и алкоксисилоксанов формулы (I)



(I)

причем в формуле (I) n означает целое число от 0 до 20, и

каждый R независимо от других R выбран из группы алкильных групп с 1-6 атомами углерода и алкокси-групп с 1-6 атомами углерода,

и их смесей.

Соединения формулы (I), в которых n=0, и все группы R являются алкильными группами, являются алкилсиланами. Соединения формулы (I), в которых n=0, и все группы R являются алкокси-группами, являются алкоксисиланами (называемыми также алкилсиликатами). Соединения формулы (I), в которых n=0, и одна или более групп R являются алкильными группами, а остальные группы R алкокси-группами, являются алкил/алкокси-силанами. Соединения формулы (I), в которых n>0, и все группы R являются алкильными группами, являются алкилсилоксанами. Соединения формулы (I), в которых n>0, и все группы R являются алкокси-группами, являются алкоксисилоксанами. Соединения формулы (I), в которых n>0, и одна или более групп R являются алкильными группами, а остальные группы R алкокси-группами, являются алкил/алкокси-силоксанами. Предпочтительными соединениями формулы (I) являются алкоксисиланы (алкилсиликаты) (т.е. в формуле (I) n=0) и алкоксисилоксаны (олигомеры алкилсиликата), в которых n является целым числом от 2 до 5, причем алкокси-группы предпочтительно представляют собой этокси-, пропокси- или бутокси-группы. Особенно предпочтительны тетраэтилортосиликат (TEOS) и этоксисилоксаны, у которых n означает целое число от 2 до 5.

Термин "углеводороды" в его обычном значении в области химии обозначает органические соединения, состоящие только из углерода и водорода.

Особенно предпочтительными являются компоненты (i) фенольной смолы, в которых

а) фенольная смола выбрана из группы вышеописанных орто-конденсированных

резолов, и

b) растворитель выбран из группы описанных выше предпочтительных растворителей.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления связующей системы согласно изобретению компонент (i) фенольной смолы содержит

a) орто-конденсированный резол, молекулы которого имеют следующие структурные признаки:

- ароматические кольца, образованные из фенольных мономеров, связанные мостиками метиленового эфира в орто, орто'-положении,

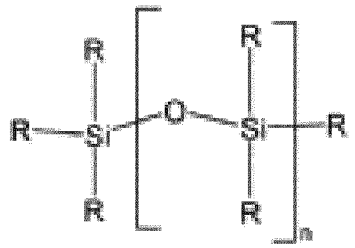
- концевые метилольные группы $-CH_2OH$ и/или концевые алкоксиметиленовые группы $-CH_2OZ$, где Z означает углеводородный остаток с 1-12 атомами углерода,

- по меньшей мере одно ароматическое кольцо с 6 атомами углерода на молекулу, причем с первым атомом углерода ароматического кольца связана гидрокси-группа, а с по меньшей мере одним из атомов углерода ароматического кольца связан углеводородный остаток, причем углеводородный остаток содержит 11-26 атомов углерода и имеет от 0 до 4 двойных связей,

b) растворитель, содержащий соединения из группы, состоящей из

- углеводородов, жидких при 25°C и 101,325 кПа, предпочтительно из группы, состоящей из циклоалканов, алканов с 6-22 атомами углерода и ароматических углеводородов, причем ароматические углеводороды предпочтительно выбраны из группы, состоящей из алкилбензолов, алкенилбензолов, диалкилнафталинов, диалкенилнафталинов,

- алкилсиланов, алкил/алкокси-силанов, алкоксисиланов, алкилсилоксанов, алкил/алкокси-силоксанов и алкоксисилоксанов формулы (I)



(I)

в которой n означает целое число от 0 до 20, и

каждый R независимо от других R выбран из группы алкильных групп с 1-6 атомами углерода и алкокси-групп с 1-6 атомами углерода,

в концентрации больше или равной 80%, предпочтительно больше или равной 90%, особенно предпочтительно больше или равной 95%, в расчете на массу растворителя b).

Для получения дополнительных сведений следует обратиться к патентной заявке WO 2018/113852 A1.

Компонент (i) фенольной смолы связующей системы согласно изобретению при необходимости включает дополнительные составляющие.

Предпочтительно, компонент (i) фенольной смолы связующей системы согласно изобретению содержит g) молекулярный формальдегид в как можно более низкой концентрации.

Молекулярный формальдегид (часто называемый также "свободным формальдегидом") является формальдегидом, который не связан в фенольной смоле a), но находится в молекулярной форме. При этом термин "молекулярный формальдегид" охватывает как мономерный формальдегид, так и олигомерные и полимерные формы, такие как параформальдегид (смесь короткоцепочечных линейных полиоксиметиленов из 2 или более мономерных звеньев) и 1,3,5-триоксан.

Содержащийся в компоненте (i) фенольной смолы молекулярный формальдегид, который был внесен в формовочную смесь при приготовлении формовочной смеси, является, как упоминалось выше, существенным источником выделений формальдегида, которые должны быть снижены согласно изобретению.

В некоторых случаях предпочтительно, чтобы концентрация молекулярного формальдегида g) составляла менее 0,1%, более предпочтительно менее 0,08%, особенно предпочтительно менее 0,05%, причем концентрация всегда рассчитана на полную массу компонента (i) фенольной смолы.

Концентрацию молекулярного формальдегида g) в компоненте (i) фенольной смолы можно определить, например, методом KCN. Согласно этому методу, исследуемый образец растворяют в смеси изопропанола и дистиллированной воды в отношении изопропанол : H_2O=3:1, и посредством добавления избытка цианида калия количественно превращают содержащийся в образце молекулярный формальдегид в цианогидрин. Затем проводят обратное титрование избытка цианида калия раствором нитрата ртути(II) и дифенилкарбазоном как индикатором.

Метод KCN предпочтительно реализуют в соответствии со следующим подробным описанием. При этом требуются следующие растворы:

IPA/вода	смесь изопропанола (IPA) (чистота: ч.д.а.) и дистиллированной воды отношение в смеси изопропанол:H_2O=3:1
раствор KCN	водный раствор KCN концентрация KCN: 0,1 моль/л
буферный раствор фосфата	получение: 348г K_2HPO_4 и 136г KH_2PO_4 помещают в однолитровую мерную колбу, дополняют дистиллированной водой до 1л и перемешивают до получения прозрачного раствора.
буферный раствор	получение:

бората:	76,4г $K_2B_4O_7 \times 2H_2O$ (чистота: ч.д.а.) помещают в однолитровую мерную колбу, дополняют дистиллированной водой до 1л и перемешивают до получения прозрачного раствора.
раствор $Hg(NO_3)_2$:	водный раствор $Hg(NO_3)_2$, концентрация $Hg(NO_3)_2$: 0,05 моль/л
раствор индикатора:	раствор дифенилкарбазона в метаноле, концентрация дифенилкарбазона: 1 вес.%

Перед каждым измерением необходимо определить "пустое значение". Для этого в химический стакан на 400 мл помещают 100 мл смеси IPA/вода. Перемешивают магнитной мешалкой и сначала добавляют 40 мл буферного раствора бората, а затем 20 мл раствора KCN. Через две минуты добавляют 5 мл буферного раствора фосфата и 3-5 капель раствора индикатора, чтобы наблюдать окрашивание раствора. Титруют 0,05-молярным водным раствором $Hg(NO_3)_2$. Конечную точку титрования можно определить по изменению цвета на фиолетовый. Цвет должен быть стабильным в течение не менее 10 секунд после достижения конечной точки. Расход 0,05 М раствора $Hg(NO_3)_2$ записывается как "пустое значение".

При определении формальдегида необходимо следить, чтобы вес образца устанавливался в соответствии с ожидаемым содержанием формальдегида, и предпочтительно выбирался так, чтобы для титрования расходовалось примерно 10-20 мл 0,05-молярного раствора $Hg(NO_3)_2$. В следующей таблице приведены ориентировочные значения для веса образца, который необходимо выбрать:

Ожидаемое содержание формальдегида [%]	Вес образца [г]
< 0,05%	10-40 г
0,05-0,5%	3-10 г
0,5-1,0%	2-3 г

Образец отвешивают на аналитических весах в химический стакан емкостью 400 мл и растворяют в 100 мл смеси IPA/вода. Перемешивают магнитной мешалкой и сначала добавляют 40 мл буферного раствора бората, затем 20 мл раствора KCN. Величина pH раствора должна составлять порядка 9,3. По истечении двухминутного времени реакции (измеренного с момента добавления раствора KCN) добавляют 5 мл раствора фосфатного буфера и 3-5 капель индикаторного раствора, чтобы наблюдалось окрашивание раствора. Титруют 0,05-молярным водным раствором $Hg(NO_3)_2$. Конечную точку титрования можно определить по изменению цвета на фиолетовый. Цвет должен быть стабильным в течение как минимум 10 секунд после достижения конечной точки. Расход 0,05 М раствора $Hg(NO_3)_2$ записывается как "величина расхода".

Концентрация молекулярного формальдегида g) в [вес.%] рассчитывается по следующей формуле:

$$молекулярный\ формальдегид\ [вес.\%] = \frac{пустое\ значение\ [мл] - величина\ расхода [мл]}{вес\ образца\ [г]} \times 0.294 [г / мл]$$

Концентрацию молекулярного формальдегида g) в компоненте (i) фенольной смолы можно с близкой точностью определить методом ВЭЖХ, при этом определение посредством ВЭЖХ обычно является предпочтительным.

При получении предпочтительных фенольных смол a), описанных выше (орто-конденсированные резолы), вышеописанные фенольные мономеры приводят в реакцию с относительно высоким молярным избытком формальдегида, так что в дополнение к резолу a), получаемому в качестве продукта, неизбежно имеются высокие остаточные количества молекулярного формальдегида g).

В частности, в таких случаях может быть предпочтительным добавлять в компонент (i) фенольной смолы связующей системы согласно изобретению одно или более β-дикарбонильных соединений, которые реагируют с молекулярным формальдегидом g). В результате реакции с β-дикарбонильными соединениями h) молекулярный формальдегид в компоненте (i) фенольной смолы связывается с образованием нелетучих продуктов реакции, так что концентрация молекулярного формальдегида в компоненте (i) фенольной смолы снижается. В результате компонент (i) фенольной смолы связующей системы согласно изобретению в некоторых случаях содержит

h) один или более продуктов реакции, образованных при реакции одного или более β-дикарбонильных соединений с формальдегидом.

Термин "β-дикарбонильные соединения" (бета-дикарбонильные соединения) обозначает, в соответствии с его обычным значением в области химии, органические соединения с двумя карбонильными группами C=O на молекулу, причем атомы углерода обеих карбонильных групп соединены друг с другом через единственный атом углерода, который не является частью карбонильной группы. Посредством реакции с формальдегидом β-дикарбонильные соединения способны связывать молекулярный формальдегид с образованием нелетучих продуктов реакции, то есть они действуют как ловушки формальдегида. Этот эффект β-дикарбонильных соединений описан, среди прочего, в патентной заявке WO 2016/165916 A1.

Добавление β-дикарбонильных соединений в компонент (i) фенольной смолы, как описано в WO 2016/165916 A1, позволяет снизить концентрацию молекулярного формальдегида g) в компоненте (i) фенольной смолы связующей системы согласно изобретению. Использование компонента (i) фенольной смолы с пониженной концентрацией молекулярного формальдегида g) гарантирует, что в связующую систему согласно изобретению, содержащую формовочную смесь, и в полученное из нее формованное изделие попадет как можно меньше молекулярного формальдегида g). Это помогает снизить выделение формальдегида при обработке формовочной смеси и при использовании полученных из нее формованных изделий.

Поэтому в некоторых случаях при получении компонента (i) фенольной смолы

предпочтительно добавлять одно или более β-дикарбонильных соединений в молярном избытке по отношению к полному количеству молекулярного формальдегида g). Подробнее смотри патентную заявку WO 2016/165916 A1. Таким образом, компонент (i) фенольной смолы связующей системы согласно изобретению в некоторых случаях содержит

h) одно или более β-дикарбонильных соединений, а также один или более продуктов реакции, образованных при взаимодействии этих β-дикарбонильных соединений с формальдегидом, причем суммарная концентрация непрореагировавших и связанных в продуктах реакции с формальдегидом β-дикарбонильных соединений предпочтительно составляет от 0,1% до 14%, предпочтительно от 0,6% до 5%, при этом концентрация всегда рассчитана на полную массу компонента (i) фенольной смолы.

В некоторых случаях предпочтительными являются β-дикарбонильные соединения h), содержащиеся в компоненте (i) фенольной смолы связующей системы согласно изобретению, выбранные из группы диалкиловых эфиров малоновой кислоты (диалкилмалонаты), при этом алкильные группы независимо друг от друга выбраны из алкильных групп, содержащих 1-4 атома углерода. Особенно предпочтительны диэтилмалонат (диэтиловый эфир малоновой кислоты) и диметилмалонат (диметиловый эфир малоновой кислоты). Типичными продуктами реакции диалкилмалонатов с формальдегидом являются, например, 2-метиленмалоновый эфир, 2,2-бис(гидроксиметил)малоновый эфир, 2-(гидроксиметил)малоновый эфир и 2-(3-гидрокси-2-оксапропил)малоновый эфир. Для получения дополнительных сведений следует обратиться к патентной заявке WO 2016/165916 A1.

Однако изобретение не ограничивается использованием компонентов (i) фенольной смолы, которые содержат определенную выше составляющую h).

Однако даже если компонент (i) фенольной смолы связующей системы согласно изобретению имеет лишь низкую концентрацию молекулярного формальдегида g), нельзя исключить, что формованное изделие, изготовленное со связующей системой, содержащей этот компонент (i) фенольной смолы, со временем не будет выделять формальдегид, в частности, из-за неизбежного при термической нагрузке разложения (по меньшей мере частичного) связующего (полиуретана, образованного из фенольной смолы компонента (i) фенольной смолы и полиизоцианата полиизоцианатного компонента (ii)). Этот формальдегид связывается в результате реакции с содержащимися, согласно изобретению, в компоненте (iii) связующей системы по изобретению веществами e), выбранными из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, с образованием нелетучих продуктов реакции, так что выделение формальдегида уменьшается.

Компонент (i) фенольной смолы связующей системы согласно изобретению предпочтительно имеет как можно более низкую концентрацию i) мономерных соединений из группы фенолов.

Мономерные соединения из группы фенолов представляют собой фенольные мономеры, которые не связаны в фенольной смоле a), а присутствуют в мономерной

форме. Если компонент (i) фенольной смолы содержит мономерные соединения i) из группы фенолов, то это чаще всего остаточные количества фенольных мономеров, непрореагировавшие при получении фенольной смолы. Поэтому мономерные соединения i) из группы фенолов, возможно содержащиеся в компоненте (i) фенольной смолы , обычно идентичны фенольным мономерам, которые в фенольной смоле a) компонента (i) фенольной смолы соединены метиленовыми мостиками или мостиками метиленового эфира.

Предпочтительно, концентрация мономерных соединений i) из группы фенолов меньше или равна 10%, предпочтительно меньше или равна 5%, особенно предпочтительно меньше или равна 1%, при этом концентрация всегда рассчитана на полную массу компонента (i) фенольной смолы.

Когда компонент (i) фенольной смолы связующей системы согласно изобретению содержит резол в качестве фенольной смолы a), то компонент (i) фенольной смолы чаще всего содержит также

j) одно или более соединений из группы гидроксибензиловых спиртов.

Соединения из группы гидроксибензиловых спиртов j) представляют собой, в частности, салигенин (2-гидроксибензиловый спирт, о-гидроксибензиловый спирт) и гомосалигенин (4-гидроксибензиловый спирт, п-гидроксибензиловый спирт). Они образуются при получении фенольных смол вследствие присоединения одной молекулы формальдегида к одной молекуле фенола (гидроксибензола). Подробнее смотри DE10/2016 125700 A1.

Предпочтительно, в компоненте (i) фенольной смолы связующей системы согласно изобретению концентрация соединений из группы гидроксибензиловых спиртов j) выше, чем концентрация мономерного фенола (мономерного гидроксибензола). Массовое отношение соединений j) из группы гидроксибензиловых спиртов к мономерному фенолу (гидроксибензолу) предпочтительно больше или равно 1,2, предпочтительно составляет от 1,2 до 30, и/или массовое отношение салигенина к фенолу (гидроксибензолу) больше или равно 1,1, предпочтительно составляет от 1,1 до 25, при этом концентрация мономерного фенола всегда предпочтительно ниже 2,5%, предпочтительно ниже 2%, причем концентрации рассчитаны на полную массу компонента (i) фенольной смолы.

В некоторых случаях компонент (i) фенольной смолы связующей системы согласно изобретению содержит

k) один или более силанов.

В некоторых случаях компонент (i) фенольной смолы связующей системы согласно изобретению содержит

l) плавиковую кислоту.

Плавиковая кислота улучшает влагостойкость литейных форм и литейных стержней, особенно когда плавиковая кислота используется вместе с силанами k).

В некоторых случаях предпочтительными являются связующие системы, в которых

компонент (i) фенольной смолы содержит

a) орто-конденсированный резол вышеописанной формулы (III),

b) растворитель, выбранный из группы описанных выше предпочтительных растворителей,

h) одно или более β-дикарбонильных соединений, а также один или более продуктов реакции, образованных при реакции этих β-дикарбонильных соединений с формальдегидом.

Однако изобретение не ограничено связующими системами, компонент (i) фенольной смолы которых содержит определенную выше составляющую h).

Полиизоцианатные компоненты (ii) для связующих систем, в частности, для применения в процессе из группы, состоящей из процесса в холодном ящике с образованием полиуретана и XTC-процесса с образованием полиуретана, в уровне техники известны.

Изоцианаты c) с двумя или более изоцианатными группами на молекулу обычно называются полиизоцианатами. Изоцианаты точно с двумя изоцианатными группами на молекулу особо называются диизоцианатами.

Изоцианаты c) с по меньшей мере двумя изоцианатными группами на молекулу предпочтительно выбраны из группы, состоящей из

- метиленбис(фенилизоцианатов) (сокращенно MDI, на практике их часто называют дифенилметандиизоцианатами), предпочтительно 4,4'-метиленбис(фенилизоцианата),

- полиметилен-полифенил-изоцианатов (также называемых "полимерными MDI"),

- алифатических изоцианатов,

- циклоалифатических изоцианатов,

- изоцианатов с по меньшей мере двумя изоцианатными группами и одной карбодиимидной группой на молекулу (также называемых карбодиимид-модифицированными ди- или полиизоцианатами), предпочтительно карбодиимид-модифицированных MDI,

- изоцианатов с по меньшей мере двумя изоцианатными группами и одной уретониминовой группой на молекулу (также называемых уретонимин-модифицированными ди- или полиизоцианатами), предпочтительно уретонимин-модифицированных MDI.

Выражение "полимерный MDI" охватывает также смеси различных полиметилен-полифенил-изоцианатов.

Структура и получение карбодиимид-модифицированных ди- или полиизоцианатов и уретонимин-модифицированных ди- или полиизоцианатов специалистам известны и описаны, среди прочего, в справочнике по пластмасса "Kunststoff-Handbuch", Band 7 "Polyurethane" (Carl Hanser Verlag, München Wien 1993), в учебнике "Synthetic Methods in Step-Growth Polymers" (edited by Martin E. Rogers and Timothy Long, Wiley 2003), а также, например, в документах EP 0054294 B1, WO2007/065578A1 и US 10011677 B2.

Использование карбодиимид- и/или уретонимин-модифицированных MDI в процессе из группы, состоящей из процесса в холодном ящике с образованием полиуретана и ХТС-процессе с образованием полиуретана, описано, среди прочего, в EP 2640764 B1.

Можно использовать смеси различных изоцианатов c) с по меньшей мере двумя изоцианатными группами на молекулу, например,

- смеси MDI и полимерного MDI,

- смеси MDI с карбодиимид-модифицированноым MDI и/или уретонимин-модифицированным MDI,

- смеси полимерного MDI с карбодиимид-модифицированным MDI и/или уретонимин-модифицированным MDI.

В некоторых предпочтительных вариантах полиизоцианатный компонент содержит d) растворитель.

Термин "растворитель" d) охватывает как отдельные соединения, действующие как растворители, так и смеси различных соединений, действующих как растворители. Растворитель d) представляет собой жидкость, в которой растворены составляющие c) и, возможно, другие составляющие полиизоцианатного компонента (ii), если они являются твердыми веществами, или с которой могут смешиваться составляющие c) и, возможно, другие составляющие полиизоцианатного компонента (ii), если они являются жидкостями, так что полиизоцианатный компонент (ii) состоит из одной жидкой фазы. Растворитель d) служит, в частности, для регулирования вязкости полиизоцианатного компонента (ii), таким образом, чтобы облегчить смешение с основным формовочным материалом.

Растворитель d) предпочтительно выбран из группы, состоящей из

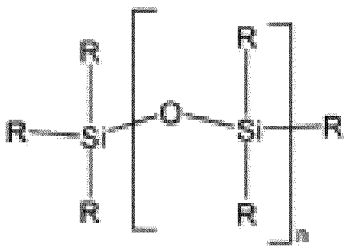
- диалкиловых эфиров C_4-C_6-дикарбоновых кислот (на практике часто называемых двухосновными эфирами), предпочтительно из группы, состоящей из диметиладипата, диметилглутарата и диметилсукцината,

- насыщенных и ненасыщенных алкиловых эфиров жирных кислот, предпочтительно алкиловых эфиров растительного масла, 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,

- углеводородов, жидких при 25°C и 101,325 кПа, предпочтительно из группы, состоящей из циклоалканов, алканов с 6-22 атомами углерода и ароматических углеводородов, причем ароматические углеводороды предпочтительно выбраны из группы, состоящей из алкилбензолов, алкенилбензолов, диалкилнафталинов, диалкенилнафталинов,

- соединений из группы алкилсиланов, алкил/алкокси-силанов, алкоксисиланов, алкилсилоксанов, алкил/алкокси-силоксанов и алкоксисилоксанов формулы (I)



(I)

причем в формуле (I)

n означает целое число от 0 до 20, и

каждый R независимо от других R выбран из группы алкильных групп с 1-6 атомами углерода и алкокси-групп с 1-6 атомами углерода,

и их смесей.

Соединения формулы (I), в которых n=0, и все группы R являются алкильными группами, являются алкилсиланами. Соединения формулы (I), в которых n=0, и все группы R являются алкокси-группами, являются алкоксисиланами (называемыми также алкилсиликатами). Соединения формулы (I), в которых n=0, и одна или более групп R являются алкильными группами, а остальные группы R алкокси-группами, являются алкил/алкокси-силанами. Соединения формулы (I), в которых n>0, и все группы R являются алкильными группами, являются алкилсилоксанами. Соединения формулы (I), в которых n>0, и все группы R являются алкокси-группами, являются алкоксисилоксанами. Соединения формулы (I), в которых n>0, и одна или более групп R являются алкильными группами, а остальные группы R алкокси-группами, являются алкил/алкокси-силоксанами. Предпочтительными соединениями формулы (I) являются алкоксисиланы (алкилсиликаты) (т.е. в формуле (I) n=0) и алкоксисилоксаны (олигомеры алкилсиликата), в которых n является целым числом от 2 до 5, причем алкокси-группы предпочтительно представляют собой этокси-, пропокси- или бутокси-группы. Особенно предпочтительны тетраэтилортосиликат (TEOS) и этоксисилоксаны, у которых n означает целое число от 2 до 5.

Термин "углеводороды" в его обычном значении в области химии обозначает органические соединения, состоящие только из углерода и водорода.

Особенно предпочтительными являются связующие системы согласно изобретению, в которых в полиизоцианатном компоненте (ii)

c) один или более (предпочтительно все) изоцианаты с по меньшей мере двумя изоцианатными группами на молекулу выбраны из группы описанных выше предпочтительных изоцианатов, и

d) растворитель выбран из группы описанных выше предпочтительных растворителей.

Особенно предпочтительны связующие системы, в которых в полиизоцианатном компоненте (ii) содержится

c) один или более изоцианатов из группы, состоящей из MDI, полимерного MDI, карбодиимид-модифицированного MDI и уретонимин-модифицированного MDI и их смесей, причем суммарная концентрация указанных изоцианатов c) составляет от 75% до 95%, и

d) в качестве растворителя

- одно или более соединений из группы алкоксисиланов (алкилсиликатов) вышеописанной формулы (I) (т.е. в формуле (I) n=0) и алкоксисилоксанов (олигомеров алкилсиликата) формулы (I), определенной выше, в которой n есть целое число от 2 до 5, причем алкокси-группы предпочтительно являются этокси-группами, предпочтительно тетраэтилортосиликат,

или

- одно или более соединений из группы алкиленкарбонатов (предпочтительно пропиленкарбонат) и алкиловых эфиров жирных кислот (предпочтительно из группы, состоящей из метилового эфира рапсового масла и метилового эфира таллового масла),

причем концентрация растворителя d) составляет от 5% до 25%,

при этом концентрация компонентов c) и d) рассчитана на полную массу полиизоцианатного компонента (ii).

В некоторых случаях предпочтительно, чтобы полиизоцианатный компонент (i) связующей системы согласно изобретению содержал

m) одно или более β-дикарбонильных соединений в концентрации от 1% до 38%, предпочтительно от 1% до 20%, особенно предпочтительно от 1% до 10% и в высшей степени предпочтительно от 1% до 5%, в расчете на полную массу полиизоцианатного компонента (ii).

Как описано выше, β-дикарбонильные соединения способны посредством реакции связывать молекулярный формальдегид с образованием нелетучих продуктов реакции. Так как в полиизоцианатном компоненте (ii) связующей системы согласно изобретению не содержится формальдегида, вышеупомянутая реакция β-дикарбонильных соединений m) с формальдегидом имеет место только тогда, когда β-дикарбонильные соединения m), содержащиеся в полиизоцианатном компоненте (ii) связующей системы согласно изобретению, вступают в контакт с молекулярным формальдегидом. Это имеет место, например, когда при приготовлении формовочной смеси полиизоцианатный компонент (ii) связующей системы согласно изобретению вступает в контакт компонентом (i) фенольной смолы связующей системы согласно изобретению, который имеет значительную концентрацию молекулярного формальдегида (как описано выше), или когда формованное изделие, образованное из такой формовочной смеси, подвергается термической нагрузке.

β-Дикарбонильные соединения m), содержащиеся в полиизоцианатном компоненте (ii) связующей системы согласно изобретению, предпочтительно выбраны из группы диалкиловых эфиров малоновой кислоты (диалкилмалонатов), причем алкильные группы независимо друг от друга выбраны из алкильных групп с 1-4 атомами углерода. Особенно

предпочтительны диэтилмалонат (диэтиловый эфир малоновой кислоты) и диметилмалонат (диметиловый эфир малоновой кислоты). Типичными продуктами реакции диалкилмалонатов с формальдегидом являются, например, 2-метиленмалоновый эфир, 2,2-бис(гидроксиметил)малоновый эфир, 2-(гидроксиметил)малоновый эфир и 2-(3-гидрокси-2-оксапропил)малоновый эфир. Для дополнительной информации следует обратиться к патентной заявке WO 2016/165916 A1. Особенно предпочтительно, если β-дикарбонильные соединения h), содержащиеся в компоненте (i) фенольной смолы связующей системы согласно изобретению, идентичны β-дикарбонильным соединениям m), содержащимся в полиизоцианатном компоненте (ii) этой связующей системы.

Однако изобретение не ограничено использованием полиизоцианатных компонентов (ii), которые содержат определенную выше составляющую m).

Согласно изобретению, для получения формованных изделий можно использовать связующую систему, компонент (i) фенольной смолы которой включает молекулярный формальдегид g) в очень низкой концентрации (как описано выше), и отверждать связующую систему без подвода тепла согласно способу из группы, состоящей из способа в холодном ящике с образованием полиуретана и ХТС-способа с образованием полиуретана (детали смотри ниже). Однако формованные изделия, изготовленные таким способом, также имеют тенденцию со временем выделять формальдегид, в частности, при воздействии тепла. Формальдегид связывается в результате реакции с содержащимися в компоненте (iii) связующей системы согласно изобретению веществами e), выбранными из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, а также с β-дикарбонильными соединениями m), возможно присутствующими в полиизоцианатном компоненте (ii), с образованием нелетучих продуктов реакции, так что выделение формальдегида уменьшается.

В определенных случаях полиизоцианатный компонент (ii) содержит дополнительные составляющие n). Так, в некоторых случаях предпочтительно, чтобы полиизоцианатный компонент (ii) содержал

n) одно или более веществ из группы, состоящей из

- силанов,
- хлорангидридов, например, фосфорилхлорид, фталоилхлорид,
- хлорсиланов,
- метансульфоновой кислоты,
- эфиров фосфорных оксикислот,
- присадок, которые могут быть получены реакцией предварительной смеси

(av) 1,0%-50,0% метансулфоновой кислоты ,

(bv) одного или более сложных эфиров одной или более оксикислот фосфора, причем полное количество эфиров (bv) составляет от 5,0% до 90,0%,

(cv) одного или более силанов, выбранных из группы, состоящей из аминосиланов, эпоксисиланов, меркаптосиланов и уреидосиланов, причем полное количество силанов (cv) составляет от 5,0% до 90,0%,

причем содержание воды составляет максимум 0,1%,

в расчете на полное количество составляющих (av), (bv) и (cv) в предварительной смеси.

Вышеупомянутые составляющие n) служат в основном для увеличения времени, за счет ингибирования образования полиуретана, в течение которого формовочная смесь, в которой смешаны оба компонента связующей системы, может храниться, несмотря на высокую реакционную способность связующей системы ("жизнеспособность песка"), не становясь непригодной для использования, то есть более способной к формованию. Желательна длительная жизнеспособность песка, чтобы приготовленная партия формовочной смеси не стала непригодной для использования из-за преждевременного затвердевания связующей системы. Вышеназванные присадки называются также Bench Life Extender (добавки, повышающие ресурс), специалистам они известны. Обычно используются хлорангидриды из группы, состоящей из фосфорилхлорида $POCl_3$ (CAS 10025-87-3), о-фталоилхлорида (1,2-бензолдикарбонилхлорида, CAS 88-95-9) и бензолоксидихлорида фосфора (CAS 842-72-6). Другими подходящими присадками являются метансульфоновая кислота и оксикислоты фосфора, предпочтительно из группы, состоящей из фосфиновой кислоты, фосфоновой кислоты, фосфорной кислоты, пероксофосфорной кислоты, гиподифосфоновой кислоты, дифосфоновой кислоты, гиподифосфорной кислоты, дифосфорной кислоты и пероксодифосфорной кислоты. Предпочтительной присадкой для повышения жизнестойкости песка является смесь присадок, получаемая взаимодействием предварительной смеси вышеуказанных составляющих (av), (bv) и (cv), как описано в патентной заявке WO 2013/117256.

В некоторых случаях полиизоцианатный компонент (ii) содержит одну или более дополнительных составляющих n) из группы пластификаторов.

Предпочтительно, суммарная концентрация всех веществ n) составляет не более 5%, предпочтительно не более 3%, в расчете на полную массу полиизоцианатного компонента (ii).

В одном предпочтительном варианте осуществления связующей системы согласно изобретению один или оба из компонентов (i) и (ii) содержат также

o) одно или более силиконовых поверхностно-активных веществ (ПАВ), содержащих по меньшей мере одно структурное звено $-Si(C_nH_{2n+1})_2-O-$ на молекулу, где n есть целое число от 1 до 3, и по меньшей мере одну полиалкокси-группу,

причем концентрация силиконовых ПАВ o) предпочтительно составляет от 0,001% до 1,0%, предпочтительно от 0,001% до 0,8%, особенно предпочтительно от 0,002% до 0,5%, в расчете на суммарную массу компонента (i) и компонента (ii). Что касается предпочтительных силиконовых ПАВов, следует обратиться к EP 3333205 A1. Независимо от того, содержатся ли силиконовые ПАВы o) только в компоненте (i) фенольной смолы , или только в полиизоцианатном компоненте (ii), или в обоих компонентах (i) и (ii), концентрация силиконовых ПАВов o) предпочтительно составляет от 0,001% до 1,0%, более предпочтительно от 0,001% до 8% и особенно предпочтительно

от 0,002%% до 0,5%, в расчете на суммарную массу компонента (i) и компонента (ii).

Количество компонента (iii) и, тем самым, содержащихся в нем веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, в связующей системе согласно изобретению специалист должен выбирать так, чтобы оно было достаточным для связывания, посредством образования нелетучих продуктов реакции, как можно большей доли молекулярного формальдегида g), содержащегося в компоненте (i) фенольной смолы связующей системы, и формальдегида, выделяющегося при обработке формовочной смеси, полученной со связующей системой согласно изобретению, а также при дальнейшей обработке (в частности, в условиях термической нагрузки), хранении и использовании полученного из нее формованного изделия. При этом специалист должен учитывать, что количество используемого компонента (iii) и, следовательно, содержащихся в нем веществ e), должно выбираться так, чтобы не снижалась способность вступать в реакцию между компонентами (i) и (ii) связующего, не сокращалась до недопустимого уровня жизнестойкость песка (см. выше) и не снижалась прочность формованных изделий, полученных из формовочной смеси, содержащей связующую систему согласно изобретению.

Таким образом, используемое количество компонента (iii) и, тем самым, содержащихся в нем веществ e) определяется в соответствии с количеством компонента (i) фенольной смолы, используемым для получения формовочной смеси, возможно с присутствием других ловушек формальдегида в связующей системе (например, вышеупомянутых β-дикарбонильных соединений, которые содержатся в компоненте (i) фенольной смолы и/или в полиизоцианатном компоненте (ii) некоторых связующих систем по изобретению) или с возможностью снабдить полученное формованное изделие покрытием, содержащим ловушку формальдегида (дополнительные детали описаны ниже), а также в соответствии с требованиями к реакционной способности связующей системы и прочности формованных изделий, изготовленных из формовочной смеси, содержащей связующую систему согласно изобретению.

Если связующая система согласно изобретению, кроме веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, не содержит в компоненте (iii) других ловушек формальдегида, то мольное отношение веществ e) к полному количеству доступного формальдегида предпочтительно составляет от 4:1 до 1:1. Если же связующая система согласно изобретению помимо веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, в компоненте (iii) содержит дополнительные ловушки формальдегида, то мольное отношение всех ловушек формальдегида к полному количеству доступного формальдегида предпочтительно составляет от 4:1 до 1:1. Под доступным формальдегидом при этом понимается полное количество молекулярного формальдегида g), содержащегося в компоненте (i) фенольной смолы связующей системы, и формальдегида, выделяющегося при разложении связующего (смотри приведенные выше комментарии о двух источниках выделений формальдегида).

Второй аспект настоящего изобретения относится к формовочной смеси,

содержащей основной формовочный материал, а также компоненты (i), (ii) и (iii) связующей системы по первому аспекту настоящего изобретения.

Что касается предпочтительных связующих систем, справедливы утверждения, приведенные выше в связи с первым аспектом настоящего изобретения.

Формовочная смесь согласно второму аспекту настоящего изобретения содержит

- компоненты (i), (ii) и (iii) связующей системы согласно вышеописанному первому аспекту настоящего изобретения,
- основной формовочный материал
- и, необязательно, дополнительные составляющие,

причем суммарная концентрация компонентов (i) и (ii) связующей системы согласно вышеописанному первому аспекту настоящего изобретения обычно составляет от 0,6% до 14% в расчете на полную массу формовочной смеси.

В формовочных смесях для получение литейных стержней или литейных форм суммарная концентрация компонентов (i) и (ii) связующей системы согласно вышеописанному первому аспекту настоящего изобретения обычно составляет от 0,6% до 3%, предпочтительно от 0,8% до 2%, особенно предпочтительно от 1,0% до 1,6%, в расчете на полную массу формовочной смеси.

В формовочных смесях для получения питателей суммарная концентрация компонентов (i) и (ii) связующей системы согласно вышеописанному первому аспекту настоящего изобретения обычно составляет от 8% до 14%, предпочтительно от 10% до 12%, в расчете на полную массу формовочной смеси.

В формовочной смеси согласно изобретению стехиометрическое отношение изоцианатных групп в полиизоцианатном компоненте (ii) к гидрокси-группам в компоненте (i) фенольной смолы предпочтительно составляет от 0,5 до 1,5, более предпочтительно от 0,6 до 1,4, более предпочтительно от 0,7 до 1,3, особенно предпочтительно от 0,8 до 1,2, в высшей степени предпочтительно от 0,9 до 1,1, особенно предпочтительно от 0,95 до 1,05. Хотя во многих случаях предпочтительно, чтобы стехиометрическое отношение изоцианатных групп в полиизоцианатном компоненте (ii) к гидрокси-группам в компоненте (i) фенольной смолы было близко к 1, встречаются также случаи, когда предпочтительно, чтобы имелся избыток изоцианатных групп по отношению к гидрокси-группам, а также случаи, в которых предпочтительно наличие избытка гидрокси-групп по отношению к изоцианатным группам.

Термин "основной формовочный материал" охватывает как отдельные материалы, подходящие в качестве основного формовочного материала, так и смеси различных материалов, подходящих в качестве основного формовочного материала.

В качестве основных формовочных материалов подходят все обычно использующиеся для изготовления питателей, литейных форм и литейных стержней основные формовочные материалы, например, кварцевый песок и специальные пески. Термин "специальный песок" охватывает природные минеральные пески, а также спеченные и плавленые продукты, которые производятся в гранулированной форме или

которые можно перевести в гранулированную форму посредством процессов дробления, измельчения и классификации, или же неорганические минеральные пески, полученные с помощью других физико-химических процессов, которые используются в качестве основных формовочных материалов с обычными в литейном производстве связующими для изготовления питателей, стержней и форм. Специальные пески содержат, наряду с прочим,

- алюмосиликаты в виде природных минералов или минеральных смесей, таких как J-песок и керфалит KF,

- алюмосиликаты в виде технической спеченной керамики, такой как шамот и зерна Cerabeads,

- природные тяжелые минералы, такие как R-песок, хромитовый песок и циркониевый песок,

- техническую оксидную керамику, как M-песок и бокситовый песок,

- а также техническую безоксидную керамику, например, карбид кремния.

Основной формовочный материал предпочтительно включает фракцию переработанного формовочного песка.

Формовочные смеси для изготовления питателей известны также как массы для питателя. Масса для питателя согласно изобретению, помимо компонентов (i) и (ii) связующей системы по описанному выше первому аспекту настоящего изобретения и основного формовочного материала, обычно содержит также изолирующие наполнители, такие как полые микросферы, при необходимости волокнистый материал, а также, в случае экзотермических питателей, окисляющийся металл и окислитель для окисляющегося металла. Изготовление питателей способом в холодном ящике с образованием полиуретана, а также материалы, подходящие в качестве компонентов питателей, специалисту известны, смотри, например, документы WO2008/113765 и DE10/2012 200967.

Если введенный в формовочную смесь компонент (i) фенольной смолы содержит молекулярный формальдегид g), последний реагирует с введенными через компонент (iii) связующей системы согласно изобретению веществами e), выбранными из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, с образованием нелетучих продуктов реакции, так что выделения молекулярного формальдегида g) из формовочной смеси уменьшается. В этом случае формовочная смесь содержит (наряду с вышеназванными составляющими) один или более продуктов реакции формальдегида с одним или более веществами e), выбранными из группы, состоящей из аминокислот и мочевины.

Так как не исключается, что из формованного изделия, полученного способом согласно изобретению из формовочной смеси, при его хранении, дальнейшей обработке и при его использовании не будет дополнительно выделяться молекулярный формальдегид, предпочтительно, чтобы формовочная смесь согласно изобретению, наряду с продуктами реакции, образованными из компонента (i) фенольной смолы в результате реакции веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, с

молекулярным формальдегидом g), содержала также непрореагировавшие вещества e), выбранные из группы, состоящей из аминокислот и мочевины. Для этого концентрация введенных с компонентом (iii) в формовочную смесь веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, устанавливается так, чтобы имелся молярный избыток относительно количества молекулярного формальдегида g), введенного в формовочную смесь с компонентом (i) фенольной смолы. Что касается предпочтительных веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины), применимы утверждения, приведенные выше в связи с первым аспектом настоящего изобретения.

Предпочтительно, в формовочной смеси согласно изобретению полное количество

- непрореагировавших веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины,

и

- веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, связанных в продуктах реакции с формальдегидом,

составляет от 0,1% до 5,0%, предпочтительно от 0,1% до 3,5%, особенно предпочтительно от 0,1% до 2,0% и в высшей степени предпочтительно от 0,5% до 2,0%, в расчете на полную массу формовочной смеси.

В одной особенно предпочтительной формовочной смеси согласно изобретению полное количество

- глицина

и

- глицина, связанного в продуктах реакции с формальдегидом,

составляет от 0,1% до 5,0%, предпочтительно от 0,1% до 3,5%, особенно предпочтительно от 0,1% до 2,0%, и в высшей степени предпочтительно от 0,5% до 2,0%, в расчете на полную массу формовочной смеси.

В третьем аспекте настоящее изобретение относится к способу, включающему этапы:

- приготовление формовочной смеси посредством смешения основного формовочного материала с компонентами (i), (ii) и (iii) связующей системы по первому аспекту настоящего изобретения и, необязательно, дополнительных составляющих приготовляемой формовочной смеси,

- формование формовочной смеси,

- отверждение связующей системы в формованной формовочной смеси с получением формованного изделия.

В способе согласно изобретению формованное изделие, образованное посредством отверждения связующей системы в формованной формовочной смеси, может подвергаться дальнейшей обработке с подводом тепла. Способ согласно изобретению может включать дополнительный этап обработки, который включает термообработку формованного изделия, образованного в результате отверждения связующей системы в формованной формовочной смеси.

Что касается предпочтительных формовочных смесей, справедливы утверждения, приведенные выше в связи со вторым аспектом настоящего изобретения.

Для приготовления формовочной смеси компоненты (i) и (ii) связующей системы согласно изобретению предпочтительно дозируют так, чтобы суммарная концентрация компонентов (i) и (ii) связующей системы составляла от 0,6% до 14% в расчете на полную массу формовочной смеси.

Для приготовления формовочной смеси компоненты (i) и (ii) связующей системы согласно изобретению предпочтительно дозируют так, чтобы стехиометрическое отношение изоцианатных групп в изоцианате c) к гидрокси-группам фенольной смолы a) составляло от 0,5 до 1,5.

Для приготовления формовочной смеси специалист должен дозировать используемое количество компонента (iii) и, тем самым, содержащихся в нем веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, в связующей системе согласно изобретению так, чтобы оно было достаточным для связывания, посредством образования нелетучих продуктов реакции, как можно большей доли молекулярного формальдегида g), содержащегося в компоненте (i) фенольной смолы связующей системы, и формальдегида, выделяющегося при обработке формовочной смеси, полученной со связующей системой согласно изобретению, а также при дальнейшей обработке (в частности, в условиях термической нагрузки), хранении и использовании полученного из нее формованного изделия. При этом специалист должен учитывать, что количество используемого компонента (iii) и, следовательно, содержащихся в нем веществ e), должно выбираться так, чтобы не снижалась способность вступать в реакцию между компонентами (i) и (ii) связующего, не сокращалась до недопустимого уровня жизнестойкость песка (см. выше) и не снижалась прочность формованных изделий, полученных из формовочной смеси, содержащей связующую систему согласно изобретению.

Таким образом, используемое количество компонента (iii) и, тем самым, содержащихся в нем веществ e) определяется в соответствии с используемым для получения формовочной смеси количеством компонента (i) фенольной смолы, при необходимости с присутствием других ловушек формальдегида в связующей системе (например, вышеупомянутых β-дикарбонильных соединений) или с возможностью снабдить полученное формованное изделие покрытием, содержащим ловушку формальдегида (дополнительные детали описаны ниже), а также в соответствии с требованиями к реакционной способности связующей системы и прочности формованных изделий, изготовленных из формовочной смеси, содержащей связующую систему согласно изобретению.

Если связующая система согласно изобретению, кроме веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, не содержит в компоненте (iii) других ловушек формальдегида, то мольное отношение веществ e) к полному количеству доступного формальдегида предпочтительно составляет от 4:1 до 1:1. Если же связующая

система согласно изобретению помимо веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, в компоненте (iii) содержит дополнительные ловушки формальдегида, то мольное отношение всех ловушек формальдегида к полному количеству доступного формальдегида предпочтительно составляет от 4:1 до 1:1. Под доступным формальдегидом при этом понимается полное количество молекулярного формальдегида g), содержащегося в компоненте (i) фенольной смолы связующей системы, и формальдегида, выделяющегося при разложении связующего (смотри приведенные выше комментарии о двух источниках выделений формальдегида).

Для приготовления формовочной смеси компонент (iii) связующей системы согласно изобретению особенно предпочтительно дозируется так, чтобы полное количество веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, составляло от 0,1% до 5,0%, предпочтительно от 0,1% до 3,5%, особенно предпочтительно от 0,1% до 2,0% и в высшей степени предпочтительно от 0,5% до 2,0%, в расчете на полную массу формовочной смеси. Если компонент (iii) связующей системы согласно изобретению содержит глицин в качестве вещества e), для получения формовочной смеси компонент (iii) предпочтительно дозируется так, чтобы количество глицина составляло от 0,1% до 5,0%, предпочтительно от 0,1% до 3,5%, особенно предпочтительно от 0,1% до 2,0% и в высшей степени предпочтительно от 0,5% до 2,0%, в расчете на полную массу формовочной смеси.

Формование формовочной смеси реализуют обычно тем, что формовочную смесь вводят в формовочный инструмент посредством заполнения, вдувания или выстреливания и затем при необходимости уплотняют.

Отверждение связующей системы в формованной формовочной смеси предпочтительно происходит без подвода тепла. С этой целью для отверждения связующей системы формованная формовочная смесь приводится в контакт

- с газообразным третичным амином или смесью двух или более газообразных третичных аминов

или

- с жидким третичным амином или смесью двух или более жидких третичных аминов.

Отверждение связующей системы, содержащей компонент (i) фенольной смолы и полиизоцианатный компонент (ii), в присутствии газообразного третичного амина или смеси двух или более газообразных третичных аминов известно в уровне техники как способ в холодном ящике с образованием полиуретана, а отверждение связующей системы, содержащей компонент (i) фенольной смолы и полиизоцианатный компонент (ii), в присутствии жидкого третичного амина или смеси двух или более жидких третичных аминов как ХТС-способ с образованием полиуретана.

Третичный амин предпочтительно выбран из группы, состоящей из триэтиламина, диметилэтиламина, диэтилметиламина, диметилизопропиламина, диметилпропиламина и их смесей. Используемые третичные амины являются жидкими при комнатной

температуре и для использования в процессе в холодном ящике с образованием полиуретана испаряются при подводе тепла, и испарившийся третичный амин распыляется или впрыскивается в форму, при необходимости с помощью потока газа-носителя.

В принципе можно также отверждать связующую систему согласно изобретению посредством подачи тепла. Соответствующие технологии специалистам в данной области известны (например, способ в горячем ящике). Однако, согласно изобретению, отверждение связующей системы под действием тепла не является предпочтительным.

Формованное изделие, полученное способом согласно изобретению, содержит основной формовочный материал, связанный полиуретаном, который был образован в результате отверждения связующей системы по первому аспекту настоящего изобретения. Формованное изделие, полученное способом согласно изобретению, содержит также одно или более веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, и/или один или более продуктов реакции, образованных при реакции этих веществ e) с формальдегидом. В одном предпочтительном варианте способа согласно изобретению полученное формованное изделие содержит глицин e) и/или один или более продуктов реакции, образованных при реакции глицина с формальдегидом.

Такие продукты реакции в способе согласно изобретению образуются, во-первых, тогда, когда при получении формовочной смеси молекулярный формальдегид g) вводится через компонент (i) фенольной смолы, а во-вторых, в частности, тогда, когда связующая система в формованной формовочной смеси отверждается при подводе тепла (однако, согласно изобретению это не является предпочтительным), а также тогда, когда формованное изделие, образованное в результате отверждения связующей системы в формованной формовочной смеси, подвергается дополнительной обработке с подводом тепла (детали смотри ниже). Поэтому предпочтительно, чтобы формованное изделие, образованное в результате отверждения связующей системы, наряду с одним или более продуктами реакции, образованными в результате реакции веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, с молекулярным формальдегидом g) из компонента (i) фенольной смолы, содержало также одно или более непрореагировавших веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, которые связывают формальдегид, образующийся при дополнительной обработке формованного изделия, посредством образования нелетучих продуктов реакции, так что выделение формальдегида из формованного изделия снижается. Что касается предпочтительных концентраций веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, справедливы утверждения, приведенные выше в связи с первым аспектом настоящего изобретения.

В первом варианте способа согласно изобретению формованное изделие, образованное в результате отверждения связующей системы в формованной формовочной смеси, представляет собой изделие из группы, состоящей из питателей, литейных форм и литейных стержней, т.е. формованное изделие, полученное способом согласно

изобретению, может использоваться без дополнительных стадий обработки в качестве литейного стержня, литейной формы или в качестве питателя. Литейные стержни, литейные формы и питатели, их конструкция, способ действия и применение специалистам известны.

Во втором варианте способа согласно изобретению получают несколько формованных изделий и собирают их в одно изделие из группы, состоящей из литейных форм и литейных стержней или комбинации литейной формы с одним стержнем или более стержнями. Такие составные изделия, собранные из нескольких формованных изделий, называются стержневым пакетом. Такие составные литейные формы и литейные стержни или комбинации литейной формы с одним или более стержнями требуются, в частности, для изготовления отливок сложной геометрии. Для этого соединяемые формованные изделия вставляются друг в друга, а в особых случаях также приклеиваются или привинчиваются друг к другу.

В следующем варианте способа согласно изобретению формованное изделие, образованное в результате отверждения связующей системы в формованной формовочной смеси, подвергается дополнительным этапам обработки, чтобы получить литейный стержень, литейную форму или питатель, причем образованное таким способом изделие из группы, состоящей из литейных стержней, литейных форм и питателей, содержит формованное изделие, образованное в результате отверждения связующей системы в формованной формовочной смеси.

В предпочтительном первом особом варианте способа согласно изобретению дополнительная стадия обработки заключается в том, чтобы снабдить формованное изделие, образованное в результате отверждения связующей системы в формованной формовочной смеси, покрытием. В этом первом особом варианте способ согласно изобретению включает этапы:

- приготовление формовочной смеси посредством смешения основного формовочного материала с компонентами (i), (ii) и (iii) связующей системы согласно изобретению и, возможно, дополнительными составляющими приготавливаемой формовочной смеси, формование формовочной смеси и отверждение связующей системы в формованной формовочной смеси, при этом образуется формованное изделие,

- нанесение композиции для покрытия, содержащей диспергированные в жидкости-носителе частицы одного или более огнеупорных материалов, на формованное изделие, при этом образуется формованное изделие с покрытием, поверхность которого имеет участки, снабженные композицией для покрытия,

- термообработка формованного изделия с покрытием при температуре выше 40°C, предпочтительно в диапазоне от 50°C до 200°C, при этом получают изделие из группы, состоящей из литейных форм и литейных стержней, поверхность которого имеет участки, на которых находится покрытие, содержащее частицы одного или более огнеупорных материалов.

Композиции для покрытия, содержащие диспергированные в жидкости-носителе

частицы одного или более огнеупорных материалов, называются также композициями литейной краски. Такие композиции литейной краски в уровне техники известны и описаны, например, в патентной заявке WO 2011/003637 A1. Образованные из них покрытия называются также литейными поерытиями или литейными красками.

В соответствии с обычным профессиональным пониманием (смотри DIN 51060:2000-06), "огнеупорный" относится к массам, материалам и минералам, которые по меньшей мере в течение короткого времени могут выдерживать температурную нагрузку при литье или затвердевании расплавленного железа, обычно чугуна. "Высокоогнеупорными" называют массы, материалы и минералы, которые в течение короткого времени могут выдерживать температуру разливки расплавленной стали. Температуры, которые могут встречаться при разливке жидкой стали, обычно выше, чем температуры, которые могут возникать при разливке железа или чугуна. Огнеупорные массы, материалы и минералы (огнеупоры) и высокоогнеупорные массы, материалы и минералы специалистам известны, например, из стандарта DIN 51060:2000-06. Если не указано иное, порошковые огнеупорные материалы имеют средний размер зерна (предпочтительно измеренный светорассеянием согласно ISO 13320:2009-10) в интервале от 0,1 мкм до 500 мкм, предпочтительно от 1 мкм до 200 мкм. В качестве огнеупорных материалов подходят, в частности, материалы, температура плавления которых по меньшей мере на 200°C выше температуры используемых расплавов металлов, и/или которые не вступают в реакцию с расплавленным металлом. Используемый здесь термин "огнеупорный материал" охватывает также высокоогнеупорные материалы.

Огнеупорные материалы выбирают из огнеупоров, которые обычно используются в литейных красках, например, огнеупорные материалы выбраны из группы, состоящей из кварца, оксида алюминия, диоксида циркония, алюмосиликатов, ненабухающих слоистых силикатов, силикатов циркония, оливина, талька, слюды, графита, кокса, полевого шпата, диатомита, каолинов, обожженных каолинов, метакаолинита, оксида железа и бокситов.

Составы для получения литейных покрытий часто включают дополнительные составляющие, такие как смачиватели, реологические добавки, связующие, загустители и/или биоциды. Подходящие смачиватели, реологические добавки, связующие, загустители и биоциды, а также их функции и действие специалистам известны.

Жидкость-носитель служит только средством для нанесения суспендированных и растворенных в ней веществ на формованное изделие и удаляется термической обработкой формованного изделия с покрытием. Жидкость-носитель является жидкой в нормальных условиях (25°C и 1013,25 гПа) и может испаряться при нормальном давлении (1013,25 гПа) при температурах выше 40°C, предпочтительно в диапазоне от 50°C до 200°C. Жидкость-носитель предпочтительно выбрана из группы, состоящей из воды, метанола, этанола и изопропанола.

Нанесение композиции для покрытия на формованное изделие проводится обычно способом, выбранным из группы, состоящей из распыления, окунания, заливки и нанесения кистью, предпочтительно окунанием.

В результате термообработки формованного изделия с покрытием при температуре выше 40°C, предпочтительно в диапазоне от 50°C до 200°C, жидкость-носитель удаляется из нанесенной композиции для покрытия. Получающееся при этом покрытие, которое содержит частицы одного или более огнеупорных материалов, образует поверхность литейной формы или литейного стержня, которая в процессе литья вступает в контакт с расплавленным металлом.

При термической нагрузке формованного изделия, образованного в результате отверждения связующей системы в формованной формовочной смеси, часто образуется молекулярный формальдегид. Если формованное изделие, образованное посредством отверждения связующей системы в формованной формовочной смеси, в соответствии со способом по изобретению должно подвергаться дополнительной стадии обработки, которая включает термообработку, как, например, в вышеописанном первом особом варианте способа согласно изобретению, то предпочтительно, чтобы формованное изделие, образованное посредством отверждения связующей системы в формованной формовочной смеси, содержало одно или более веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, которые связывают формальдегид, образующийся при дальнейшей обработке изделия, с образованием нелетучих продуктов реакции, так что выделение формальдегида снижается.

Особенно предпочтительно в вышеописанном первом особом варианте способа согласно изобретению использовать композицию для покрытия, которая содержит диспергированные в жидкости-носителе частицы одного или более огнеупорных материалов, а также одно или более соединений, которые способны в результате реакции с формальдегидом образовывать нелетучие соединения, так что выделение формальдегида при термообработке для удаления жидкости-носителя из состава покрытия еще больше уменьшается. Такие композиции для покрытия, а также их получение, применение и действие описаны в неопубликованной патентной заявке DE10/2018 118291.0, поданной авторами настоящей патентной заявки.

Особенно предпочтительно в вышеописанном первом особом варианте способа согласно изобретению использовать композицию для покрытия, которая содержит одну или более ловушек формальдегида, выбранных из группы, состоящей из

- β-дикарбонильных соединений,
- двух- и трехатомных фенолов,
- фенол-формальдегидных новолаков и резорцин-формальдегидных новолаков,
- аминокислот,
- первичных и вторичных аминосиланов,
- гидросульфитов щелочных металлов,
- меламина, бензогуанамина, мочевины и их производных,
- гидразина, карбоногидразида и их производных,
- первичных и вторичных аминов,
- древесных смол, танинов и лигнинов.

Формальдегид, образующийся при термообработке формованного изделия с покрытием, связывается ловушками формальдегида, содержащимися в нанесенной композиции для покрытия, с образованием нелетучих продуктов реакции, так что покрытие, образованное из композиции для покрытия, содержит один или более продуктов реакции, образованных в результате реакции ловушек формальдегида, содержащихся в составе покрытия, с формальдегидом.

Для достижения максимально возможного уменьшения выделения формальдегида в некоторых случаях предпочтительно, чтобы в способе согласно изобретению

- для получения формовочной смеси использовалась связующая система согласно изобретению, компонент (i) фенольной смолы которой

g) имеет концентрацию молекулярного формальдегида менее 0,1%, более предпочтительно менее 0,08%, особенно предпочтительно менее 0,05%,

h) и содержит одно или более β-дикарбонильных соединений,

причем концентрация рассчитана на полную массу компонента (i) фенольной смолы,

и

- концентрация вводимых в формовочную смесь с компонентом (iii) веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, устанавливалась так, чтобы имелся молярный избыток по отношению к количеству молекулярного формальдегида g), введенному в формовочную смесь с компонентом (i) фенольной смолы,

и

- для получения покрытия использовалась композиция для покрытия, которая содержит одно или более соединений, способных в результате реакции с формальдегидом образовывать нелетучие соединения.

Во втором предпочтительном особом варианте способа согласно изобретению способ включает этапы:

- приготовление формовочной смеси посредством смешения основного формовочного материала с компонентами (i), (ii) и (iii) связующей системы согласно изобретению и факультативными дополнительными составляющими приготавливаемой формовочной смеси,

- изготовление формованного изделия посредством формования формовочной смеси и отверждения связующей системы в формованной формовочной смеси,

- нанесение композиции для покрытия, содержащей диспергированные в жидкости-носителе частицы одного или более огнеупорных материалов, на формованное изделие, при этом образуется формованное изделие с покрытием, поверхность которого имеет участки, снабженные композицией для покрытия,

- соединение формованного изделия с покрытием с одним или более другими формованными изделиями, которые были получены посредством формования вышеуказанной формовочной смеси или другой формовочной смеси и отверждения связующей системы в формованной формовочной смесь, в одно составное формованное

изделие,

- термообработка составного формованного изделия при температуре выше 40°C, предпочтительно в диапазоне от 50°C до 200°C, при этом получают изделие из группы, состоящей из литейных форм, литейных стержней и комбинаций литейной формы со стержнями, поверхность которого имеет участки, на которых находится покрытие, содержащее частицы одного или более огнеупорных материалов.

В этом втором особом варианте способа согласно изобретению изготавливается несколько формованных изделий, которые предназначены для сборки в одно изделие из группы, состоящей из литейных форм и литейных стержней или комбинаций литейной формы с одним стержнем или более стержнями. По меньшей мере одно из этих формованных изделий получено формованием формовочной смеси, содержащей компоненты (i), (ii) и (iii) связующей системы по вышеописанному первому аспекту настоящего изобретения и отверждением связующей системы в формованной формовочной смеси. На это формованное изделие наносится композиция для покрытия, содержащая диспергированные в жидкости-носителе частицы одного или более огнеупорных материалов, при этом образуется формованное изделие с покрытием, поверхность которого имеет участки, снабженные композицией для покрытия. Для изготовления других формованных изделий используется эта же формовочная смесь или другая формовочная смесь. Эта другая формовочная смесь может содержать связующую систему не по изобретению. Композиция для покрытия, содержащая частицы одного или более огнеупорных материалов, диспергированных в жидкости-носителе, может быть нанесена на одно, несколько или на все дополнительные формованные изделия, при этом образуется формованное изделие с покрытием, поверхность которого имеет участки, снабженные композицией для покрытия. Затем полученные формованные изделия, из которых по меньшей мере одно является формованным изделием с покрытием, полученным из формовочной смеси со связующей системой согласно изобретению, соединяются в одно составное формованное изделие.

При термообработке составного формованного изделия при температуре выше 40°C, предпочтительно в диапазоне от 50°C до 200°C, жидкость-носитель удаляется из нанесенной композиции для покрытия. Образующееся при этом покрытие, содержащее частицы одного или более огнеупорных материалов, образует поверхность литейной формы или литейного стержня, которая в процессе литья контактирует с расплавленным металлом.

В этом втором особом варианте способа согласно изобретению предпочтительно также использовать композицию для покрытия, какая описана выше в контексте первого особого варианта способа согласно изобретению, которая содержит диспергированные в жидкости-носителе частицы одного или более огнеупорных материалов, а также одно или более соединений, которые способны посредством реакции с формальдегидом образовывать нелетучие соединения, так что выделение формальдегида при термообработке для удаления жидкости-носителя из композиции для покрытия еще

больше снижается.

В этом втором особом варианте способа согласно изобретению особенно предпочтительно, чтобы все соединяемые вместе формованные изделия были изготовлены посредством формования формовочной смеси, содержащей компоненты (i), (ii) и (iii) связующей системы по вышеописанному первому аспекту настоящего изобретения, и отверждения связующей системы в формованной формовочной смеси. Поэтому способ согласно второму особому варианту способа по изобретению предпочтительно включает этапы:

- приготовление формовочной смеси посредством смешения компонента (i) фенольной смолы и полиизоцианатного компонента (ii) связующей системы по описанному выше по первому аспекту изобретения с основным формовочным материалом и факультативными дополнительными составляющими формовочной смеси,

- изготовление двух или более формованных изделий посредством формования формовочной смеси и отверждения связующей системы в формованной формовочной смеси,

- нанесение композиции для покрытия, содержащей диспергированные в жидкости-носителе частицы одного или более огнеупорных материалов, на одно, несколько или все формованные изделия, при этом образуются формованные изделия с покрытием, поверхность которых имеет участки, снабженные композицией для покрытия,

- соединение формованных изделий, причем одно, несколько или все формованными изделия являются формованными изделиями с покрытием, в одно составное формованное изделие,

- термообработка составного формованного изделия при температуре выше 40°C, предпочтительно в диапазоне от 50°C до 200°C, при этом получают изделие из группы, состоящей из литейных форм, литейных стержней и комбинаций литейной формы со стержнями, поверхность которого имеет участки, на которых находится покрытие, содержащее частицы одного или более огнеупорных материалов.

Четвертый аспект настоящего изобретения относится к изделию из группы, состоящей из литейных форм и литейных стержней. Такие изделия можно изготовить способом согласно вышеописанному третьему аспекту настоящего изобретения.

Обычно такое изделие включает формованное изделие, которое содержит:

- основной формовочный материал, связанный полиуретаном, образованным в результате отверждения связующей системы согласно изобретению,

- а также одно или более веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, и/или продуктов их реакции с формальдегидом.

Типично такое изделие включает формованное изделие, которое содержит

- основной формовочный материал, связанный отвержденным полиуретаном, образованным из фенольной смолы компонента (i) фенольной смолы и полиизоцианата полиизоцианатного компонента (ii) связующей системы по первому аспекту изобретения, описанному выше,

- а также одно или более веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, и/или одного или более продуктов реакции одного или более веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, с формальдегидом.

В некоторых случаях такое изделие включает формованное изделие, которое содержит

- основной формовочный материал, связанный полиуретаном, образованным в результате отверждения отверждение связующей системы согласно изобретению, предпочтительно основной формовочный материал, связанный отвержденным полиуретаном, образованным из фенольной смолы компонента (i) фенольной смолы и полиизоцианата полиизоцианатного компонента (ii) связующей системы по описанному выше первому аспекту изобретения,

- а также один или более продуктов реакции одного или более веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, с формальдегидом.

Предпочтительно, изделие согласно изобретению включает формованное изделие, которое содержит:

- основной формовочный материал, связанный полиуретаном, образованным в результате отверждения связующей системы согласно изобретению, предпочтительно основной формовочный материал, связанный отвержденным полиуретаном, образованным из фенольной смолы компонента (i) фенольной смолы и полиизоцианата полиизоцианатного компонента (ii) связующей системы по вышеописанному первому аспекту изобретения,

- а также глицин и/или продукты его реакции с формальдегидом.

В первом особом варианте осуществления изделие согласно изобретению содержит формованное изделие, которое содержит:

- основной формовочный материал, связанный полиуретаном, образованным в результате отверждения связующей системы согласно изобретению, предпочтительно основной формовочный материал, связанный отвержденным полиуретаном, образованным из фенольной смолы компонента (i) фенольной смолы и полиизоцианата полиизоцианатного компонента (ii) связующей системы по вышеописанному первому аспекту изобретения,

- а также один или более продуктов реакции, образованных в результате взаимодействия одного или более веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, с формальдегидом,

причем поверхность изделия имеет участки, на которых находится покрытие, содержащее частицы одного или более огнеупорных материалов.

В этом первом особом варианте осуществления изделие согласно изобретению включает формованное изделие, которое содержит основной формовочный материал, связанный полиуретаном, образованным в результате отверждения связующей системы по вышеописанному первому аспекту изобретения, а также один или более продуктов

реакции, образованных при реакции веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, с формальдегидом. Поверхность изделия имеет участки, на которых находится покрытие, содержащее частицы одного или более огнеупорных материалов. Покрытие образует поверхность литейной формы или литейного стержня, которая в процессе литья контактирует с расплавленным металлом. При этом не требуется, чтобы покрытие занимало всю поверхность изделия. Такие покрытия обычно называются литейными красками.

Согласно изобретению, изделия по этому первому особому варианту осуществления можно изготовить способом согласно изобретению по вышеописанному первому особому варианту.

Изделие согласно этому первому особому варианту осуществления предпочтительно включает формованное изделие, которое содержит

- основной формовочный материал, связанный полиуретаном, образованным в результате отверждения связующей системы согласно изобретению, предпочтительно основной формовочный материал, связанный отвержденным полиуретаном, образованным из фенольной смолы компонента (i) фенольной смолы и полиизоцианата полиизоцианатного компонента (ii) связующей системы по вышеописанному первому аспекту изобретения,

- а также один или более продуктов реакции, образованных при реакции глицина с формальдегидом,

причем поверхность изделия имеет участки, на которых находится покрытие, содержащее частицы одного или более огнеупорных материалов.

Во втором особом варианте осуществления изделие согласно изобретению содержит несколько соединенных друг с другом формованных изделий, причем по меньшей мере одно из соединенных вместе формованных изделий содержит

- основной формовочный материал, связанный полиуретаном, образованным в результате отверждения связующей системы согласно изобретению, предпочтительно основной формовочный материал, связанный отвержденным полиуретаном, образованным из фенольной смолы компонента (i) фенольной смолы и полиизоцианата полиизоцианатного компонента (ii) связующей системы по вышеописанному первому аспекту изобретения,

- а также один или более продуктов реакции, образованных посредством реакции веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, с формальдегидом,

причем поверхность изделия имеет участки, на которых находится покрытие, содержащее частицы одного или более огнеупорных материалов.

В этом втором особом варианте осуществления изделие согласно изобретению содержит несколько соединенных друг с другом формованных изделий. По меньшей мере одно из соединенных вместе формованных изделий содержит основной формовочный материал, связанный полиуретаном, образованным в результате отверждения связующей

системы по вышеописанному первому аспекту изобретения, а также один или более продуктов реакции, образованных при реакции веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, с формальдегидом. Предпочтительно, все соединенные вместе формованные изделия содержат основной формовочный материал, связанный полиуретаном, образованным в результате отверждения связующей системы по вышеописанному первому аспекту изобретения, а также один или более продуктов реакции, образованных при реакции веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, с формальдегидом. Поверхность изделия имеет участки, на которых находится покрытие, содержащее частицы одного или более огнеупорных материалов. Покрытие образует поверхность литейной формы или литейного стержня, которая в процессе литья контактирует с расплавленным металлом. При этом не требуется, чтобы покрытие занимало всю поверхность изделия. Такие покрытия обычно называются литейными красками.

Согласно изобретению, изделия по этому второму особому варианту осуществления можно изготовить способом согласно изобретению по вышеописанному второму особому варианту.

Согласно этому второму особому варианту осуществления, изделие предпочтительно содержит несколько соединенных друг с другом формованных изделий, причем по меньшей мере одно из соединенных вместе формованных изделий содержит

- основной формовочный материал, связанный полиуретаном, образованным в результате отверждения связующей системы согласно изобретению, предпочтительно основной формовочный материал, связанный отвержденным полиуретаном, образованным из фенольной смолы компонента (i) фенольной смолы и полиизоцианата полиизоцианатного компонента (ii) связующей системы по вышеописанному первому аспекту изобретения,

- а также один или более продуктов реакции, образованных в результате реакции глицина с формальдегидом,

причем поверхность изделия имеет участки, на которых находится покрытие, содержащее частицы одного или более огнеупорных материалов.

В особенно предпочтительных изделиях согласно изобретению покрытие содержит продукты реакции, образованные в результате реакции формальдегида с одним или более соединениями, выбранными из группы, состоящей из

- β-дикарбонильных соединений,
- двух- и трехатомных фенолов,
- фенол-формальдегидных новолаков и резорцин-формальдегидных новолаков,
- аминокислот,
- первичных и вторичных аминосиланов,
- гидросульфитов щелочных металлов,
- меламина, бензогуанамина, мочевины и их производных,
- гидразина, карбоногидразида и их производных,

- первичных и вторичных аминов,

- древесных смол, танинов и лигнинов,

т.е. в таком особенно предпочтительном изделии покрытие содержит продукты реакции, образованные в результате реакции содержащихся в составе покрытия ловушек формальдегида с формальдегидов, выделяющимся при термической обработке формованного изделия с покрытием.

Следующие аспекты настоящего изобретения относятся к

- применению веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, в частности, глицина, для получения связующих систем по вышеописанному первому аспекту изобретения или для получения формовочных смесей по вышеописанному второму аспекту настоящего изобретения,

- применение связующей системы по вышеописанному первому аспекту изобретения для получения изделий из группы, состоящей из литейных форм, литейных стержней и питателей,

- применение связующей системы по вышеописанному первому аспекту изобретения в способе согласно описанному выше третьему аспекту изобретения, причем в способе согласно изобретению формованное изделие, образованное посредством отверждения связующей системы в формованной формовочной смеси, может подвергаться дополнительной обработке с подводом тепла,

- применение связующей системы по вышеописанному первому аспекту изобретения в способе согласно вышеописанному третьему аспекту изобретения, причем способ согласно изобретению может включать этап дополнительной обработки, на котором проводится термообработка формованного изделия, образованного в результате отверждения связующей системы в формованной формовочной смеси,

- применение веществ, выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, для связывания молекулярного формальдегида, выделяющегося из формованного изделия при термической нагрузке, посредством образования нелетучих продуктов реакции, причем формованное изделие содержит основной формовочный материал, который связан полиуретаном, образованным при отверждении связующей системы по вышеописанному первому аспекту изобретения, предпочтительно основной формовочный материал, связанный отвержденным полиуретаном, образованным из фенольной смолы компонента (i) фенольной смолы и полиизоцианата полиизоцианатного компонента (ii) связующей системы по вышеописанному первому аспекту изобретения. Предпочтительно, основной формовочный материал содержит фракцию формовочного песка вторичной переработки.

Что касается предпочтительных веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, применимы утверждения, приведенные выше в связи с первым аспектом настоящего изобретения.

Что касается предпочтительных признаков и вариантов осуществления связующей системы, применимы утверждения, приведенные выше в связи с первым аспектом

настоящего изобретения.

Что касается предпочтительных признаков, версий и вариантов способа, применимы утверждения, приведенные выше в связи с третьим аспектом настоящего изобретения.

Далее изобретение поясняется подробнее на примерах осуществления и сравнительных примерах.

1. Состав связующих систем

Процентные данные рассчитаны всегда на полную массу компонента (i) фенольной смолы, полиизоцианатного компонента (ii) или компонента (iii). Компоненты пространственно отделены друг от друга, то есть находятся в разных контейнерах.

Связующая система I

компонент (i) фенольной смолы:

фенольная смола a):	орто, орто'-конденсированный резол с концевыми метилольными группами $-CH_2OH$, а также этерифицированными метанолом концевыми метилольными группами $-CH_2OCH_3$, 54,5%
растворитель b):	смесь диалкиловых эфиров C_4-C_6-дикарбоновых кислот и метилового эфира рапсового масла

изоцианатный компонент (ii)

изоцианат c):	полимерный MDI, 85%
растворитель d):	метиловый эфир рапсового масла

Связующая система II

компонент (i) фенольной смолы:

фенольная смола a):	орто, орто'-конденсированный резол с концевыми метилольными группами $-CH_2OH$, а также этерифицированными метанолом концевыми метилольными группами $-CH_2OCH_3$, 53,5%
растворитель b):	смесь диалкиловых эфиров C_4-C_6-дикарбоновых кислот и тетраэтилсиликата

изоцианатный компонент (ii)

изоцианат c):	полимерный MDI, 80%
растворитель d):	тетраэтилсиликат

Связующая система III

компонент (i) фенольной смолы:

фенольная смола a):	орто, орто'-конденсированный резол с концевыми метилольными группами $-CH_2OH$, а также

	этерифицированными метанолом концевыми метилольными группами $-CH_2OCH_3$, 52%
растворитель b):	смесь диалкиловых эфиров C_4-C_6-дикарбоновых кислот и ароматических углеводородов
изоцианатный компонент (ii)	
изоцианат c):	полимерный MDI, 81%
растворитель d):	C_{10}-C_{13}-алкилбензол

Не соответствующий изобретению вариант для каждой из связующих систем I, II и III состоит из компонентов (i) и (ii), указанных выше, причем компоненты пространственно отделены друг от друга, то есть находятся в отдельных контейнерах.

Для связующей системы I были протестировали разные варианты согласно изобретению, отличающиеся составом компонента (iii), который также предоставлялся в отдельном контейнере. Концентрация глицина всегда рассчитывалась на полную массу компонента (iii).

Компонент (iii), вариант 1	
аминокислота e)	глицин 100%
Компонент (iii), вариант 2	
аминокислота e)	глицин 25%
дополнительная составляющая f)	песок H32
Компонент (iii), вариант 3	
аминокислота e)	глицин 25%
дополнительная составляющая f)	древесная мука, оксид железа,

смешивались с композицией, соответствующей фенольно-смоляному компоненту (i) связующей системы I, как указано выше, причем в компоненте (iii) согласно варианту 3 содержание твердых веществ составляло по меньшей мере 80%, в расчете на полную массу компонента (iii) по варианту 3.

Компонент (iii), вариант 4a	
аминокислота e):	глицин 25%
дополнительная составляющая f):	крахмал, оксид железа
Компонент (iii), вариант 4b	
аминокислота e):	глицин 50%
дополнительная составляющая f):	крахмал, оксид железа

Дополнительные составляющие f) в вариантах 3, 4a и 4b компонента (iii) являются обычными составляющими присадочных смесей для формовочных смесей. Такие присадки соответствуют уровню техники, они служат, например, для предотвращения дефектов литья. Для сравнения готовили формовочные смеси не по изобретению, в которые вместо компонента (iii) добавляли сравнительную присадку 3 или 4, которые

содержали соответственно вышеуказанные дополнительные составляющие компонента (iii) в вариантах 3 или 4a и 4b, но не содержали веществ из группы, состоящей из мочевины и аминокислот. В сравнительной присадке 3 дополнительные составляющие компонента (iii) по варианту 3 находятся между собой в тех же соотношениях концентраций, что и в варианте 3 компонента (iii). В сравнительной присадке 4 дополнительные составляющие вариантов 4a и 4b компонента (iii) находятся между собой в тех же соотношениях концентраций, что и в вариантах 4a и 4b компонента (iii).

В соответствующих изобретению вариантах связующей системы II или III используется компонент (iii) по вышеописанному варианту 1.

2. Получение образцов для испытаний (способ холодного ящика)

Из формовочных смесей, содержащих кварцевый песок H32 в качестве основного формовочного материала, а также один вариант (согласно изобретению или не по изобретению) описанных в пункте 1 связующих систем I, II и III, способом в холодном ящике получали образцы для испытаний в виде гибочных стержней (186 мм x 22 мм x 11 мм).

Для получения формовочной смеси основной формовочный материал (100 весовых частей) помещали в смесительный резервуар. Затем компонент (i) фенольной смолы (0,7 весовых частей), полиизоцианатный компонент (ii) (0,7 весовых частей) соответствующей связующей системы и, возможно, компонент (iii) (весовые части приведены в таблице ниже) или сравнительную присадку, какие описаны выше, отвешивали в смесительный резервуар таким образом, чтобы они не смешивались напрямую. Затем основной формовочный материал, компонент (i) фенольной смолы, полиизоцианатный компонент (ii) и, возможно, компонент (iii) (весовые части приведены в таблице ниже) или сравнительную присадку перемешивали в смесителе BULL 120 секунд на ступени 4 для получения формовочной смеси.

Формование формовочной смеси проводилось с помощью пескострельной стержневой машины Multiserw при давлении пескострела 4 бара (400 кПа). Для отверждения связующей системы в формованной формовочной смеси проводили газацию диметилпропиламином (в потоке газа-носителя) в течение 10 секунд при давлении газации 2 бара (200 кПа) на газационной установке Titronic 110 Plus при температуре в диапазоне 20°C-30°C.

3. Измерение выделения формальдегида при термообработке

Выбранные образцы для испытаний без литейного покрытия помещали в трубчатую печь с температурой 177°C. Через одну минуту после того, как образцы были помещены в печь, нагретую до 177°C, начинали измерение концентрации формальдегида в воздухе печи. Для этого в течение 10 минут насосом Xact 5000 (фирма Dräger) из трубчатой печи откачивали воздух через картридж LpDNPH (LpDNPH Cartridge S10, объем 3 мл, фирма Supelco) с объемным расходом 1,5 л/мин. Анализ картриджа проводили методом ВЭЖХ согласно стандарту DIN 16000-3. Результаты измерений приведены ниже в таблицах 1-3.

4. Измерение прочности на изгиб

Чтобы гарантировать, что добавление глицина в формовочную смесь не оказывает отрицательного влияния на прочность формованных изделий, полученных со связующими системами I-III, определяли прочность на изгиб образцов, полученных с разными вариантами связующих систем I-III, в зависимости от различных параметров (время после окончания отверждения, продолжительность хранения формовочной смеси перед формованием, условия хранения полученного образца, литейное покрытие). Каждое определение проводилось на специально изготовленном образце для испытаний. Результаты измерений приведены в таблицах 1 и 2 ниже. В этих таблицах:

B-1ч: образец сразу после отверждения окунают в композицию литейной краски, выдерживают в автоклаве при комнатной температуре, испытывают через 1 час.

B-24ч: образец сразу после отверждения окунают в композицию литейной краски, выдерживают в автоклаве при комнатной температуре, испытывают через 24 часа.

B-72ч: образец сразу после отверждения окунают в композицию литейной краски, выдерживают в автоклаве при комнатной температуре, испытывают через 72 часа.

D-1ч: образец сразу после отверждения окунают в композицию литейной краски, сушат в печи 1 час при 150°C, испытывают после охлаждения до комнатной температуры.

Композиция литейной краски содержит воду в качестве жидкости-носителя и частицы алюмосиликата в качестве огнеупора.

F-24ч: образец сразу после отверждения выдерживают 24 часа в хранилище при 100%-ной относительной влажности воздуха при комнатной температуре и после извлечения из хранилища сразу испытывают.

F-72ч: образец сразу после отверждения выдерживают 72 часа в хранилище при 100%-ной относительной влажности воздуха при комнатной температуре и после извлечения из хранилища сразу испытывают.

5. Обзор результатов

В исследованных связующих системах с глицином в качестве аминокислоты e) в компоненте (iii) достигалось уменьшение выделения формальдегида примерно на 20-50% при достаточной прочности на изгиб. Добавляемое количество аминокислоты e) предпочтительно составляет от 0,1 до 3 весовые частей, особенно предпочтительно от 0,25 до 2 весовых частей на 100 весовых частей основного формовочного материала (смотри таблицу 1).

Что касается уменьшения выделений формальдегида, не имеет существенного значения, добавлялась ли аминокислота e) в чистой форме (вариант 1), или как часть смеси с основным формовочным материалом (вариант 2), или как часть смеси с компонентами обычных присадочных смесей для формовочных смесей (варианты 3, 4a, 4b), смотри таблицу 3. Добавление аминокислоты e) в качестве составляющей смеси с одной или более дополнительными составляющими f), которые и так уже находятся в желаемой формовочной смеси (например, в соответствующем основном формовочном материале или в соответствующем компоненте фенольной смолы) или обычно

добавляются в желаемую формовочную смесь (например, смесь присадок для предотвращения дефектов литья), имеет практические преимущества, поскольку облегчаются добавка и дозировка аминокислоты e).

6. Дополнительные примеры

Собственные исследования авторов показали, что другие аминокислоты, в частности, из группы, состоящей из глутамина, аланина, валина и серина, а также мочевина, одинаково эффективны в отношении снижения выделений формальдегида.

Таблица 1. Результаты испытаний связующей системы I без компонента (iii) или с компонентом (iii) согласно варианту 1

концентрация глицина в формовочной смеси [вес.ч.]	0	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
концентрация формальдегида [мг/м^3] в воздухе печи через 10 минут	6,0	4,6	4,0	3,6	3,1	3,3
Снижение [%] концентрации формальдегида по сравнению с вариантом без глицина (не по изобретению)	-	23	33	40	48	45
Прочность на изгиб [Н/см²]						
без хранения формовочной смеси перед формованием						
15 с после окончания отверждения	210	200	200	200	190	190
1 ч после окончания отверждения	350	360	350	350	350	330
24 ч после окончания отверждения	410	410	400	400	390	380
1 ч хранения формовочной смеси перед формованием						
15 с после окончания отверждения	200	200	190	190	190	190
1 ч после окончания отверждения	350	350	330	340	330	320
24 ч после окончания отверждения	400	390	380	380	370	360
2 ч хранения формовочной смеси перед формованием						
15 с после окончания отверждения	190	190	190	190	190	180

1 ч после окончания отверждения	340	340	320	320	330	310
24 ч после окончания отверждения	390	370	370	360	360	340
Образцы с литейным покрытием						
B- 1ч	330	330	310	290	280	260
B - 24ч	430	440	420	420	400	350
D - 1ч	530	540	520	490	510	490
Хранение при 100%-ной влажности воздуха						
F - 24ч	360	350	340	320	290	270

Таблица 2. Результаты испытаний связующих систем I (другие образцы, чем в таблице 1), II и III без компонента (iii) или с компонентом (iii) согласно варианту 1

связующая система	I		II		III	
концентрация глицина в формовочной смеси [вес.ч.]	0	1,0	0	1,0	0	1,0
концентрация формальдегида [мг/м^3] в воздухе печи через 10 минут	6,0	3,6	6,5	4,9	6,0	2,9
Снижение [%] концентрации формальдегида по сравнению с вариантом без глицина (не по изобретению)	-	40	-	25	-	38
Прочность на изгиб [Н/см²]						
без хранения формовочной смеси перед формованием						
15 с после окончания отверждения	210	200	270	270	250	240
1 ч после окончания отверждения	350	350	410	390	460	440
24 ч после окончания отверждения	410	400	450	420	520	490
1 ч хранения формовочной смеси перед формованием						
15 с после окончания отверждения	200	190	270	260	240	240
1 ч после окончания	350	340	410	380	470	450

отверждения						
24 ч после окончания отверждения	400	380	460	440	510	500
2 ч хранения формовочной смеси перед формованием						
15 с после окончания отверждения	190	190	260	240	240	240
1 ч после окончания отверждения	340	320	380	370	450	450
24 ч после окончания отверждения	390	360	420	410	490	470
Образцы с литейным покрытием						
B - 1ч	330	290	290	270	410	370
B - 24ч	430	420	440	430	480	460
D - 1ч	530	490	510	540	610	570
Хранение при 100%-ной влажности воздуха						
F - 24ч	360	320	380	350	430	390

Таблица 3. Выделение формальдегида из образцов для испытаний, полученных со связующей системой I, для разных вариантов компонента (iii)

компонент (iii) или сравнительная присадка	используемое количество компонента (iii) или сравнительной присадки [вес.ч.]	концентрация глицина в формовочной смеси [вес.ч.]	концентрация формальдегида [мг/м^3] в воздухе печи через 10 минут
-	-	0	6,0
вариант 1	0,5	0,5	4,0
вариант 2	2	0,5	4,2
вариант 3	2	0,5	3,9
сравнительная присадка 3	2	0	6,1
вариант 4a	1	0,25	4,9
вариант 4b	1	0,5	4,4
сравнительная присадка 4	1	0	

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Связующая система, содержащая

(i) компонент фенольной смолы, содержащий

a) одну или более фенольных смол,

b) растворитель,

причем концентрация фенольных смол a) составляет от 40% до 60% в расчете на полную массу компонента (i) фенольной смолы,

(ii) полиизоцианатный компонент, содержащий

c) один или более изоцианатов с по меньшей мере двумя изоцианатными группами на молекулу,

причем концентрация изоцианатов c) составляет от 60% до 100%, в расчете на полную массу полиизоцианатного компонента (ii)

(iii) дополнительный компонент, содержащий

e) одно или более веществ, выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины,

причем суммарная концентрация веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, составляет от 0,1% до 100%, в расчете на полную массу компонента (iii),

причем компоненты (i), (ii) и (iii) пространственно отделены друг от друга.

2. Система по п. 1, причем аминокислоты e) выбраны из группы, состоящей из аланина, глицина, изолейцина, метионина, пролина, валина, гистидина, фенилаланина, триптофана, тирозина, аспаргина, глутамина, цистеина, метионина, серина, треонина, тирозина, лизина, аргинина и гистидина.

3. Система по одному из п.п. 1 или 2, причем в компоненте (i) фенольной смолы

a) фенольная смола представляет собой орто, орто'-конденсированный резол, содержащий

- неэтерифицирванные концевые метилольные группы

и/или

- этерифицированные концевые метилольные группы,

и/или

b) растворитель выбран из группы, состоящей из

- диалкиловых эфиров C_4-C_6-дикарбоновых кислот,

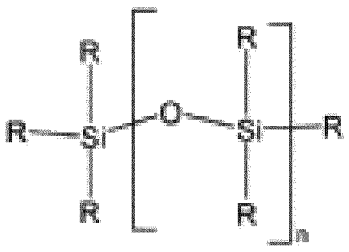
- насыщенных и ненасыщенных алкиловых эфиров жирных кислот,

- алкиленкарбонатов,

- веществ из группы, состоящей из масла из скорлупы орехов кешью, компонентов масла из скорлупы орехов кешью и производных масла из скорлупы орехов кешью,

- жидких углеводородов,

- соединений из группы алкилсиланов, алкил/алкокси-силанов, алкоксисиланов, алкилсилоксанов, алкил/алкокси-силоксанов и алкоксисилоксанов формулы (I)



(I)

в которой n означает целое число от 0 до 20, и

каждый R независимо от других R выбран из группы алкильных групп с 1-6 атомами углерода и алкокси-групп с 1-6 атомами углерода

и их смесей.

4. Система по одному из п.п. 1-3, причем компонент (i) фенольной смолы дополнительно содержит

g) молекулярный формальдегид в концентрации менее 0,1%,

и/или

h) одно или более β-дикарбонильных соединений и продуктов реакции, образованных при взаимодействии β-дикарбонильных соединений с формальдегидом,

и/или

i) мономерные соединения из группы фенолов в концентрации 10% или ниже,

причем в каждом случае концентрации рассчитаны на полную массу компонента (i) фенольной смолы.

5. Система по одному из п.п. 1-4, причем

- в полиизоцианатном компоненте (ii)

c) изоцианаты с по меньшей мере двумя изоцианатными группами на молекулу выбраны из группы, состоящей из

- метиленбис(фенилизоцианатов),

- полиметилен-полифенил-изоцианатов,

- алифатических изоцианатов,

- циклоалифатических изоцианатов,

- изоцианатов с по меньшей мере двумя изоцианатными группами и одной карбодиимидной группой на молекулу,

- изоцианатов с по меньшей мере двумя изоцианатными группами и одной уретониминовой группой на молекулу,

- и/или полиизоцианатный компонент (ii) дополнительно содержит

d) растворитель,

причем растворитель предпочтительно выбран из группы, состоящей из

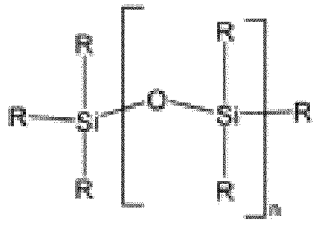
- диалкиловых эфиров C_4-C_6-дикарбоновых кислот,

- насыщенных и ненасыщенных алкиловых эфиров жирных кислот,

- алкиленкарбонатов,

- жидких углеводородов,

- соединений из группы алкилсиланов, алкил/алкокси-силанов, алкоксисиланов, алкилсилоксанов, алкил/алкокси-силоксанов и алкоксисилоксанов формулы (I)



(I)

в которой n означает целое число от 0 до 20, и

каждый R независимо от других R выбран из группы алкильных групп с 1-6 атомами углерода и алкоксигрупп с 1-6 атомами углерода

и их смесей,

и/или

полиизоцианатный компонент (ii) дополнительно содержит

m) одно или более β-дикарбонильных соединений, причем концентрация β-дикарбонильных соединений составляет от 1% до 38% в расчете на полную массу полиизоцианатного компонента.

6. Формовочная смесь, содержащая

- основной формовочный материал, и

- компоненты (i), (ii) и (iii) связующей системы по одному из п.п. 1-5.

7. Смесь по п. 6, дополнительно содержащая один или более продуктов реакции формальдегида с одним или более веществами e), выбранными из группы, состоящей из аминокислот и мочевины.

8. Смесь по одному из п.п. 6 или 7, причем формовочная смесь содержит

- непрореагировавшие вещества e), выбранные из группы, состоящей из аминокислот и мочевины,

и

- вещества e) из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, связанные в продуктах реакции с формальдегидом.

9. Смесь по одному из п.п. 6-8, причем полное количество

- непрореагировавших веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины,

и

- веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, связанных в продуктах реакции с формальдегидом,

составляет от 0,1% до 5,0% от полной массы формовочной смеси.

10. Способ получения формованного изделия, способ включает этапы:

- приготовление формовочной смеси посредством смешения основного

формовочного материала с компонентами (i), (ii) и (iii) связующей системы по одному из п.п. 1-5,

- формование формовочной смеси,

- отверждение связующей системы в формованной формовочной смеси с получением формованного изделия.

11. Способ по п. 10, причем для получения формовочной смеси

- компоненты (i) и (ii) связующей системы дозируют так, что суммарная концентрация компонентов (i) и (ii) связующей системы составляет от 0,6% до 14% в расчете на полную массу формовочной смеси,

и/или

- компоненты (i) и (ii) связующей системы дозируют так, что стехиометрическое отношение изоцианатных групп изоцианатов c) к гидрокси-группам фенольных смол a) составляет от 0,5 до 1,5,

и/или

- компонент (iii) связующей системы дозируют так, что полное количество веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, составляет от 0,1% до 5,0% в расчете на полную массу формовочной смеси.

12. Способ по п. 10 или 11, причем концентрацию вносимых с компонентом (iii) в формовочную смесь веществ e), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, устанавливают так, что обеспечен молярный избыток относительно количества молекулярного формальдегида g), введенного в формовочную смесь с компонентом (i) фенольной смолы.

13. Способ по п. 10-12, причем отверждение связующей системы в формованной формовочной смеси проводят посредством контакта формованной формовочной смеси с

- газообразным третичным амином или смесью двух или более газообразных третичных аминов

или

- с жидким амином или смесью двух или более жидких аминов.

14. Способ по одному из п.п. 10-13, включающий этапы:

- приготовление формовочной смесь посредством смешения основного формовочного материала с компонентами (i), (ii) и (iii) связующей системы по одному из п.п. 1-5, формование формовочной смеси и отверждение связующей системы в формованной формовочной смеси с получением формованного изделия,

- нанесение на формованное изделие композиции для покрытия, содержащей диспергированные в жидкости-носителе частицы одного или более огнеупорных материалов, с формированием формованного изделия с покрытием, поверхность которого имеет участки, обеспеченные композицией для покрытия,

- термообработка формованного изделия с покрытием при температуре в диапазоне от 50°C до 200°C с формированием изделия из группы, состоящей из литейных форм и литейных стержней, поверхность которого имеет участки, на которых находится

покрытие, содержащее частицы одного или более огнеупорных материалов.

15. Изделие из группы, состоящей из литейных форм и литейных стержней, получаемое способом по одному из п.п. 10-14 и/или включает в себя формованное изделие, которое содержит

- основной формовочный материал, связанный полиуретаном, образованным в результате отверждения связующей системы по одному из п.п. 1-5,

- и одно или более веществ е), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, и/или один или более продуктов реакции одного или более веществ е), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, с формальдегидом.

16. Изделие по п. 15, в котором поверхность изделия имеет участки, на которых находится покрытие, содержащее частицы одного или более огнеупорных материалов.

17. Применение веществ е), выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, для получения связующей системы по одному из п.п. 1-5 или формовочной смеси по одному из п.п. 6-9.

18. Применение веществ, выбранных из группы, состоящей из аминокислот и мочевины, для связывания молекулярного формальдегида, выделяющегося при термической нагрузке из формованного изделия, посредством образования нелетучих продуктов реакции, причем формованное изделие содержит основной формовочный материал, который связан полиуретаном, образованным в результате отверждения связующей системы по одному из п.п. 1-5.

По доверенности