

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039740**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.03.05

(21) Номер заявки
201891441

(22) Дата подачи заявки
2016.06.10

(51) Int. Cl. **C07C 37/14** (2006.01)
C08G 8/22 (2006.01)
C08G 12/44 (2006.01)
C08K 5/105 (2006.01)
C08L 1/14 (2006.01)

(54) СПОСОБ УМЕНЬШЕНИЯ ВЫДЕЛЕНИЙ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ОТВЕРЖДАЕМЫХ ЭФИРОМ ЛИТЕЙНЫХ СВЯЗУЮЩИХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ЛИТЬЕВОМ ПОЛУЧЕНИИ ФОРМ И СТЕРЖНЕЙ (ВАРИАНТЫ)

(31) 14/975,471

(32) 2015.12.18

(33) US

(43) 2018.12.28

(86) PCT/US2016/037033

(87) WO 2017/105543 2017.06.22

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭйчЭй-ИНТЕРНЭШНЛ, ЭлЭлСи (US)

(72) Изобретатель:
Трикха Судхир К. (US)

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

(56) US-A1-20120043694
US-A-5354788
US-A1-20050250872
US-A1-20100252226
US-A1-20060094853

(57) Настоящее изобретение относится к композициям и способам для уменьшения запаха и выделения формальдегида во время производства и отверждения форм и стержней, особенно таких стержней и форм в литейной промышленности, которые содержат отверждаемые сложным эфиром фенольные связующие. Более конкретно, в данном случае в состав включен сложноэфирный отвердитель, содержащий сложный эфир и резорцин, который, когда он представлен в композиции со смолой и наполнителем, эффективно поглощает формальдегид, в результате чего снижает выделение и запах формальдегида из композиции.

B1

039740

039740

B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к холодно-твердеющим литейным стержням и формам, используемым в литейной промышленности. Более конкретно, настоящее изобретение относится к модифицированным сложноэфирным отвердителям и к способам уменьшения запаха и выделения формальдегида во время производства литейных стержней и форм, содержащих отверждаемые сложным эфиром фенольные связующие.

Уровень техники

В области литейной промышленности литейные стержни и формы для изготовления металлического литья обычно готовят из смеси заполняющего материала, такого как песок, и связующего количества связующего или связующей системы. Как правило, после смешения заполняющего материала и связующего полученную смесь уплотняют, продувают или иным образом формируют в желаемые конфигурацию или шаблон литейных стержня или формы, а затем отверждают до твердого состояния с использованием катализатора, сореагента и/или тепла.

Одну группу процессов, которые не требуют нагревания, чтобы обеспечить отверждение литейных стержней и форм, называют ХТС-процессами. В таких процессах связующие компоненты наносят в виде покрытия на заполняющий материал во время стадии смешения, а затем формируют вокруг верхней и нижней половинок литейной формы. Связующие компоненты отверждаются через ограниченный период времени, в результате делая заполняющую смесь твердой при подготовке для разлива металлов во время литья. Исключение стадии нагревания в прошлом привело к уменьшению затрат в ХТС-процессах по сравнению с более ранними технологиями.

Известно несколько типов холодно-твердеющих связующих. Фурановые холодно-твердеющие (FNB) связующие введены уже в 1950-х годах. Фурановые связующие обычно считаются первыми настоящими холодно-твердеющими связующими, и они обычно легко поддаются контролю и имеют прекрасную прочность. Однако FNB должны считаться со значительным колебанием цен сырьевого материала, ограничениями производства и противным запахом выбросов диоксида серы во время литья. Фенольно-уретановые холодно-твердеющие (PUNB) связующие нашли применение с 1970-х годов, и такие связующие повышают легкость исправления литейной формы (заполнителя) и использование связующих холодно-твердеющих систем при высокопроизводительном металлическом литье. Однако основным недостатком PUNB является сравнительно высокие уровни запаха и копоти при формовке и литье вследствие присутствия растворителей, содержащих летучие органические соединения. Органические отверждаемые сложным эфиром щелочные фенольные холодно-твердеющие связующие, между тем, были введены в начале 1980-х годов. Такие связующие системы используют водорастворимые смолы, которые имеют сравнительно низкие уровни выделения запаха и токсичности во время формовки и литья, приводя к лучшим условиям работы и повышенной производительности литейного производства.

Смолы, широко используемые в отверждаемых эфиром щелочных фенольных холодно-твердеющих связующих системах, включают фенолформальдегидный полимер. Вследствие этого, несмотря на сравнительно низкий уровень выделения запаха такими системами, свободный формальдегид выделяется во время процессов формовки и изготовления стержней, в которых используют такую систему. Как газ формальдегид имеет резкий, неприятный запах. Федеральное агентство по охране труда и здоровья (The Occupational Safety & Health Administration (OSHA)) установило предельно допустимые концентрации для этого вещества. Кроме того, формальдегид может вызывать раздражение и чувство жжения глаз и носоглотки у людей, подвергшихся его воздействию, например чугунолитейщиков. Следовательно желателен адекватный контроль или исключение выделения формальдегида во время применения отверждаемых эфиром щелочных фенольных холодно-твердеющих связующих систем.

В публикации патента США № 2005/0250872 (Fox et al.) описан способ, включающий добавление смеси водной щелочной фенольной резольной смолы и жидкого органического сложного эфира с целью фиксации больших участков заполнителя, такого как песок, в пустыне. Fox с соавторами также описывает, что к смоле может быть добавлена мочевины в качестве поглотителя, который вступает в реакцию с непрореагировавшим формальдегидом, чтобы, по всей видимости, удалить запах, создаваемый формальдегидом.

Патент США № 6559203 (Hutchings et al.) описывает комбинацию фурановых связующих и резорцина в литейных формах. Hutchings с соавторами также описывает комбинацию отверждаемых эфиром связующих на основе фенольной резольной смолы и резорцина, чтобы продемонстрировать общее улучшение долгосрочной прочности при растяжении и влагостойкости литейных стержней, изготовленных с вышеупомянутыми связующими.

Примечательно, что мочевины использовали в предшествующем уровне техники, чтобы уменьшить выделение формальдегида. Однако мочевины могут быть добавлены только в ограниченных количествах, так как она является источником азота, уровень которого необходимо контролировать в стальном литье, чтобы исключить связанные с азотом дефекты. Соответственно количества мочевины, используемые в настоящее время, не являются достаточными для эффективного уменьшения выделения формальдегида.

Предшествующий уровень техники не в состоянии разрешить давнишнюю неудовлетворенную потребность литейной промышленности в отверженных эфиром щелочных фенольных холодно-

твердеющих связующих системах, которые будут не только способствовать литейному производству в выполнении стандартов OSHA по безопасности и здоровью рабочих, но также улучшать условия труда рядом с такими системами за счет снижения неприятных запахов и токсичности, связанных с переносимыми уровнями выделения формальдегида.

Соответственно было бы полезно разработать отверждаемую эфиром щелочную фенольную холодно-твердеющую композицию, которая уменьшает запах и выделение формальдегида по сравнению с обычными отверждаемыми эфиром щелочными фенольными технологиями холодного отверждения без ущерба для эксплуатационных характеристик (то есть, прочности при растяжении) в соответствующих литейных формах и стержнях или привнесения связанных с азотом дефектов в стальном литье, как описано в данном документе.

Сущность изобретения

Неожиданно, исходя из вышеизложенного, установлено, что отверждаемые эфиром щелочные фенольные холодно-твердеющие связующие системы, содержащие жидкие сложноэфирные компоненты, которые модифицированы с помощью определенных концентраций резорцина, показывают улучшенное снижение выделения формальдегида без ущерба для характеристик литейных форм и стержней, которые используют в этой технологии. Уменьшение количества формальдегида достигается вследствие модификации жидкого сложного эфира резорцином, который функционирует как поглотитель за счет взаимодействия с формальдегидом во время отверждения форм и стержней.

В одном варианте осуществления предложен способ уменьшения выделений формальдегида из отверждаемых эфиром литейных связующих, применяемых при литевом получении форм и стержней, способ включает этапы:

(a) объединения заполнителя с водорастворимой щелочной фенольной резольной смолой с получением первой смеси;

(b) объединения сложноэфирного отвердителя с резорцином с получением модифицированного сложноэфирного отвердителя; и

(c) объединения первой смеси с модифицированным сложноэфирным отвердителем с получением второй смеси;

где отношение сложноэфирного отвердителя к резорцину находится в интервале от 19:1 до 99:1 относительно массы модифицированного сложноэфирного отвердителя;

где модифицированный сложноэфирный отвердитель выполнен с возможностью обеспечения пониженного выделения формальдегида из второй смеси.

В одном из вариантов осуществления водорастворимая щелочная фенольная резольная смола содержит от 5 до 10% гидроксида натрия относительно массы смолы.

В одном из вариантов осуществления значение pH водорастворимой щелочной фенольной резольной смолы составляет 13 или более.

В одном из вариантов осуществления сложноэфирный отвердитель содержит от 20 до 30% триацетата глицерина относительно массы сложноэфирного отвердителя и от 70 до 80% эфира двухосновной кислоты относительно массы сложноэфирного отвердителя.

В одном варианте осуществления отношение сложноэфирного отвердителя к резорцину составляет 19:1.

В одном из вариантов осуществления отношение сложноэфирного отвердителя к резорцину составляет 32:1.

В одном из вариантов осуществления сложноэфирный отвердитель содержит 30% пропиленкарбоната относительно массы сложноэфирного отвердителя и 70% гамма-бутиролактона относительно массы сложноэфирного отвердителя.

В одном из вариантов осуществления указанный способ дополнительно включает этапы:

(d) размещения второй смеси в форме; и

(e) предоставления возможности отверждения второй смеси; и

где значение pH водорастворимой щелочной фенольной резольной смолы составляет 13 или более.

В другом варианте осуществления предложен способ уменьшения выделений формальдегида из отверждаемых эфиром литейных связующих, применяемых при литевом получении форм и стержней, способ включает этапы:

(a) объединения заполнителя с водорастворимой щелочной фенольной резольной смолой с получением первой смеси;

(b) объединения сложноэфирного отвердителя с резорцином с получением модифицированного сложноэфирного отвердителя; и

(c) объединения первой смеси с модифицированным сложноэфирным отвердителем с получением второй смеси;

где водорастворимая щелочная фенольная резольная смола содержит от 5 до 10% гидроксида натрия относительно массы смолы, и значение pH водорастворимой щелочной фенольной резольной смолы составляет 13 или более;

где сложноэфирный отвердитель выбран из группы, состоящей из: (i) сложноэфирного отвердителя,

содержащего от 20 до 30% триацетата глицерина относительно массы сложноэфирного отвердителя и от 70 до 80% эфира двухосновной кислоты относительно массы сложноэфирного отвердителя, (ii) сложноэфирного отвердителя, содержащего от 90 до 100% триацетата глицерина относительно массы сложноэфирного отвердителя;

где отношение сложноэфирного отвердителя к резорцину находится в интервале от 19:1 до 99:1 относительно массы модифицированного сложноэфирного отвердителя; и

где модифицированный сложноэфирный отвердитель выполнен с возможностью обеспечения пониженного выделения формальдегида из второй смеси.

В одном варианте осуществления предложены новые модифицированные сложноэфирные отвердители, содержащие сложный эфир и резорцин. Более конкретно, предложена композиция модифицированного сложноэфирного отвердителя, содержащая: (a) сложноэфирный отвердитель; и (b) резорцин; где сложноэфирный отвердитель выбирают из группы, включающей: (i) сложноэфирный отвердитель, содержащий от около 20 до около 30% триацетата глицерина относительно массы сложноэфирного отвердителя, (ii) сложноэфирный отвердитель, содержащий от около 90 до около 100% триацетата глицерина относительно массы сложноэфирного отвердителя, и (iii) сложноэфирный отвердитель, содержащий около 30% пропиленкарбоната относительно массы сложноэфирного отвердителя и около 70% гамма-бутиролактона относительно массы сложноэфирного отвердителя; и где отношение (a) к (b) находится в интервале от около 19:1 до около 99:1 относительно массы модифицированного сложноэфирного отвердителя.

В альтернативном варианте осуществления предложена новая отверждаемая эфиром щелочная фенольная холодно-твердеющая композиция, содержащая щелочную фенольную резольную смолу, имеющую рН по меньшей мере 13, и модифицированный сложноэфирный отвердитель, содержащий сложный эфир и резорцин. Более конкретно, предложена композиция, содержащая: смесь, содержащую наполнитель и щелочную фенольную резольную смолу, смесь объединена с модифицированным сложноэфирным отвердителем, содержащим (a) сложноэфирный отвердитель и (b) резорцин; где отношение (a) к (b) находится в интервале от около 19:1 до около 99:1 относительно массы модифицированного сложноэфирного отвердителя; и где модифицированный сложноэфирный отвердитель выполнен с возможностью обеспечения пониженного выделения формальдегида из композиции.

В еще одном альтернативном варианте осуществления предложен новый способ формовки линейных форм и стержней, имеющих очень низкие выделения формальдегида и прекрасные характеристики прочности при растяжении. Более конкретно, в этом варианте осуществления способ включает стадии: (a) объединения наполнителя с щелочной фенольной резольной смолой с получением первой смеси; (b) объединения сложноэфирного отвердителя с резорцином с получением модифицированного сложноэфирного отвердителя; (c) объединения первой смеси с модифицированным сложноэфирным отвердителем с образованием второй смеси; (d) размещения второй смеси в форме; и (e) обеспечения возможности для отверждения второй смеси; где отношение сложноэфирного отвердителя к резорцину находится в интервале от около 19:1 до около 99:1 относительно массы модифицированного сложноэфирного отвердителя; и где модифицированный сложноэфирный отвердитель выполнен с возможностью обеспечения пониженного выделения формальдегида из второй смеси.

Цель настоящего изобретения состоит в разработке новой и улучшенной отверждаемой сложным эфиром щелочной фенольной холоднотвердеющей связующей композиции, которая понижает выделение формальдегида во время отверждения литейных форм и стержней без ущерба для характеристик форм и стержней.

Основным преимуществом настоящего изобретения является то, что оно обеспечивает формы и стержни, имеющие значительно более низкое выделение формальдегида при проведении процесса отверждения, чем можно было получать до настоящего времени с помощью обычных композиций и способов с отверждаемым сложным эфиром щелочным фенольным холодно-твердеющим связующим.

Другим основным преимуществом настоящего изобретения является то, что оно предлагает литейные формы и стержни, имеющие обобщенную выгоду от значительно более низкого выделения формальдегида во время процесса отверждения в совокупности с промышленно приемлемой прочностью при растяжении в формах и стержнях по сравнению с получаемыми до настоящего времени с помощью обычных композиций и способов с отверждаемым сложным эфиром щелочным фенольным холодно-твердеющим связующим.

Подробное описание вариантов осуществления

Несмотря на то, что изобретение может быть чувствительно к варианту осуществления в различных формах, в настоящем документе описаны подробно конкретные предпочтительные варианты осуществления при понимании, что данное раскрытие следует считать пояснением на примере принципов изобретения и не предназначенным для ограничения изобретения тем, что описано в документе.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция получена из связующего, наполнителя, сложноэфирного отвердителя и резорцина.

Одно предпочтительное связующее по настоящему изобретению представляет собой ALpHASET 9040, щелочную фенольную резольную смолу, производимую и продаваемую компанией HA International

LLC, Westmont, IL. Эта смола содержит от около 5 до 10 мас.%, гидроксида натрия, от около 1 до 3 мас.%, мочевины и меньше чем около 0,3 мас.%, формальдегида. Она имеет вязкость около 100 сПз, содержание твердых веществ около 47%, удельную плотность около 1,23, pH около 13,0, содержание свободного фенола около 0,5%, содержание свободного формальдегида около 0,25% и содержание азота меньше чем около 1%. Она является отверждаемой сложным эфиром, предпочтительно с использованием жидкого сложного эфира. ALpHASET 9040 получает свою щелочность преимущественно от гидроксида натрия и, следовательно, может быть описана, как натриевая смола. Предполагается, однако, что другие варианты осуществления могут включать другие щелочные фенольные резольные смолы, такие как калиевая щелочная смола или гибрид натриевой и калиевой щелочных смол, как это будет понятно специалисту в данной области техники.

Одним предпочтительным наполнителем по настоящему изобретению является чистый, круглозернистый, с показателем зернистости (GFN) 55 кварцевый песок. Заполняющие материалы, широко используемые в литейной промышленности, включают кварцевый песок, минерально-строительные наполнители, кварц, хромитовый песок, цирконовый песок, оливинный песок или т.п. Шихтованный песок, представляющий собой песок, который может быть предварительно связан с помощью отверждаемого эфира связующего на основе щелочной фенольной смолы или с помощью другой связующей системы, также может быть использован. Песок, продаваемый под ассортиментным знаком F-5574, доступный от компании Badger Mining Corporation, Berlin, WI, является полезным при изготовлении стержней и форм и при испытаниях вариантов осуществления настоящего изобретения. Аналогично, песок, продаваемый под ассортиментным знаком Wedron 530, доступный от компании Wedron Silica, отделение Fairmount Minerals, Wedron, IL, также является полезным. Также может быть использован песок, продаваемый под ассортиментным знаком Nugent 480, доступный от компании Nugent Sand Company, Muskegon, MI. Когда щелочные резолы используют в композициях и способах по настоящему изобретению, тип песка будет влиять на нарастание прочности связанного наполнителя.

Предпочтительный сложноэфирный отвердитель, также называемый сореагентом, по настоящему изобретению ускоряет затвердевание резольной смолы и может быть введен к резольной смоле в виде жидкости. Подразумевается, что сложные эфиры, используемые при приготовлении композиций сложноэфирного отвердителя настоящего изобретения, могут представлять собой любой сложный эфир, широко используемый для отверждения щелочных фенольных резольных смол. Такие сложные эфиры включают гамма-бутиролактон, триацетин, диацетат этиленгликоля, диацетат пропиленгликоля, пропиленкарбонат, диметилсукцинат, диметиладипат, диметилглутарат, моно- и диацетат глицерина и т.п. Смеси таких сложноэфирных отвердителей также могут быть использованы. Также подразумевается, что другие эфиры, такие как эфиры, описанные в патентах США № 4988745 и 5036116, также могут быть использованы, и эти патенты включены посредством ссылки во всей их полноте.

Одним предпочтительным сложноэфирным отвердителем по настоящему изобретению является ALpHACURE 920, производимый и продаваемый компанией HA International LLC, Westmont, IL. Такой сложноэфирный отвердитель содержит от около 90 до около 100 мас.%, триацетата глицерина, который также известен как триацетин. Такой сложноэфирный отвердитель имеет относительную плотность около 1,154 г/см³, растворимость в воде около 6,1%, и он имеет удельную плотность около 1,1. Кроме того, такой сложноэфирный отвердитель не содержит эфир двухосновной кислоты (DBE). Подразумевается, однако, что другие варианты осуществления могут включать другие сложноэфирные отвердители, что будет понятно специалисту в данной области техники.

Другим предпочтительным сложноэфирным отвердителем по настоящему изобретению является ALpHACURE 955N, производимый и продаваемый компанией HA International LLC, Westmont, IL. Такой сложноэфирный отвердитель содержит от около 20 до около 30 мас.%, триацетата глицерина и от около 70 до около 80 мас.%, эфира двухосновной кислоты. Такой сложноэфирный отвердитель имеет относительную плотность около 1,107 г/см³ и динамическую вязкость около 5 сПз. Предпочтительный компонент эфира двухосновной кислоты такого сложноэфирного отвердителя содержит от около 10 до около 25 мас.%, диметиладипата, от около 15 до около 25 мас.%, диметилсукцината и от около 55 до около 65 мас.%, диметилглутарата. Более высокая доля эфира двухосновной кислоты в ALpHACURE 955N по сравнению с ALpHACURE 920 приводит к более медленному периоду стрипперования слитков, как показано ниже в табл. 2В.

Еще одним другим предпочтительным сложноэфирным отвердителем по настоящему изобретению является смешанная комбинация гамма-бутиролактона и пропиленкарбоната. Такой сложноэфирный отвердитель содержит около 70 мас.%, гамма-бутиролактона и около 30 мас.%, пропиленкарбоната. Гамма-бутиролактон имеет молекулярную массу около 86 г/моль, pH около 4 и относительную плотность около 1,12 г/см³. Пропиленкарбонат имеет молекулярную массу около 102,09 г/моль, удельную плотность около 1,205 и относительную плотность около 1,21 г/см³.

Резорцин содержит около 99,7 мас.%, резорцина, около 0,2 мас.%, влаги и около 0,1 мас.%, фенола. Сам резорцин представляет собой бензолдиол, имеющий молекулярную массу около 110,1 г/моль и относительную плотность около 1,28 г/см³. В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения установлено, что модификация резорцином компонента сложноэфирного отвердителя от-

верждаемых эфиром щелочных фенольных холодно-твердеющих связующих систем, описанных в документе, приводит к неожиданному и желаемому снижению выделения и запаха формальдегида из литейных форм и стержней без ущерба для прочности при растяжении таких форм и стержней.

Стехиометрическое количество сложного эфира является существенным для со-взаимодействия со смолой. Использование высокого и низкого количества сложного эфира может привести к литейным дефектам. Хотя определенный уровень резорцина в эфире приводит к сокращению количества формальдегида, слишком большое количество будет снижать скорость схватывания форм и стержней и/или будет требовать более высоких количеств сложного эфира для сохранения стехиометрии. Предпочтительное количество резорцина в модифицированном эфире составляет от 1 до 5 мас.%. Кроме того, предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения, которые включают чистый резорцин, в противовес резорциновой смоле, являются выгодными, поскольку чистый резорцин более эффективен, чем резорциновая смола, с точки зрения реакционной способности в отношении непрореагировавшего формальдегида. Следовательно, меньше резорцина по массе может быть использовано в предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения по сравнению с более высокими количествами резорциновой смолы, которые потребовались бы в противном случае для достижения снижения выделения формальдегида и времени стрипперования слитков, обеспечиваемых системами и способами по настоящему изобретению. Более того, тогда как запах чистого резорцина является слабым, запах резорциновой смолы является сильным, так что использование резорциновой смолы может быть неподходящим с точки зрения одной из основополагающих целей настоящего изобретения, которая состоит в снижении во время производства воздействия на отдельные лица неприятных запахов связующих систем литейных масс.

Методология.

Как правило, когда смесь должна быть отверждена в соответствии с ХТС-процессом, сложноэфирный отвердитель добавляют в жидкой форме к заполняющему материалу с компонентом фенольной резольной смолы. Смеси затем придают форму и просто дают возможность отверждаться до тех пор, пока реакция между компонентами, по существу, не завершится, получая в результате имеющее определенную форму изделие, такое как литейный стержень или форма. Подразумевается, однако, что могут быть использованы другие способы замешивания, как это будет понятно специалисту в данной области техники. Более того, подразумевается, что смесям по настоящему изобретению можно позволить отверждаться в любой форме, подходящей для использования с отверждаемыми эфиром фенольными связующими системами, включая шаблонные формы и стержневые ящики.

Таким образом, за счет подобной обработки смеси формовочного песка и связующего количества фенольной резольной смолы, включающей резорциновые компоненты в сложноэфирном отвердителе, получают литейные стержень или форму, содержащие формовочный песок и связующее количество связующей композиции, содержащие продукт реакции фенольной резольной смолы, резорцинового компонента и сложноэфирного отвердителя. Сложноэфирные отвердители, объединенные с резорцином, как указано в документе, называют модифицированными сложноэфирными отвердителями.

Как также описано в данном документе, ALpHASET 9040 испытывают в сочетании с различными модифицированными резорцином сложными эфирами. Измерения формальдегида проводят в каждом случае с использованием метода EPA method 316, который включен посредством ссылки во всей полноте. Испытания формовочной смеси также проводят, чтобы выявить любое влияние на прочность при растяжении. Если не указано иное, все испытываемые образцы по настоящему изобретению, которые анализируют на выделение формальдегида, готовят с использованием следующего способа.

Улавливание и анализ формальдегида.

Все образцы готовят с использованием смесителя Hobart Kitchen Aid. Взвешивают 3000 г песка с 55 GFN в чаше для смешения. Взвешивают 1,5 мас.%. (45 г) в пересчете на песок ALpHASET 9040, добавляют к песку и перемешивают 60 с. К покрытому песку добавляют 25 мас.%. (11,25 г) модифицированного сложноэфирного отвердителя в пересчете на связующее и перемешивают еще 40 с. В конце перемешивания образец покрытого песка сразу же помещают в испытательный ящик и уплотняют. Затем испытательный ящик закрывают крышкой и формальдегид втягивают из ящика в образцы в течение 20 мин. Затем образцы анализируют с помощью сторонней лаборатории на формальдегид с использованием аналитических методик EPA Method 316.

Испытание на прочность при растяжении.

Если не указано иное, все литейные стержни по настоящему изобретению, которые анализируют на прочность при растяжении, готовят с использованием следующего способа. Используют стандартную методику испытания на прочность при растяжении для формовочной смеси (NA International's standard sand tensile strength test). Взвешивают 3000 г песка с 55 GFN в чаше для смешения. К песку добавляют 1,5 мас.%. (45 г) в пересчете на песок ALpHASET 9040 и перемешивают 60 с. К покрытому песку добавляют 25 мас.%, модифицированного сложноэфирного отвердителя (11,25 г) в пересчете на связующее и перемешивают еще 40 с. Смешанный песок уплотняют в стержневом ящике Dietert 696, который представляет собой стандартный набор для изготовления стержней. Часть смешанного песка легко уплотняют в чашке и в верхнюю часть смешанного песка помещают шпатель, чтобы проверять период стрипперова-

ния слитков. Когда шпатель станет трудно проталкивать вниз, он приближается к периоду стрипперования слитков. После достижения поверхностной прочности формы 15-18 фунтов на квадратный дюйм (фунт/кв.дюйм) (0,103-0,124 МПа) под воздействием усилия пружинного пенетрометра стержни извлекают из стержневого ящика. (Период времени между смещением всех компонентов стержня, то есть, после добавления сложноэфирного отвердителя, и достижением вышеупомянутой поверхностной прочности стержня, достаточный, чтобы обеспечить возможность извлечения стержней из стержневого ящика, представляет собой период стрипперования (раздевания) слитков). Период стрипперования слитков записывают и испытываемые стержни разбивают через различные временные интервалы после изготовления стержней. До проведения испытаний стержни хранят в открытых лабораторных условиях при комнатной температуре. Измерения прочности при растяжении проводят, как описано ниже. Записывают средние значения для 3-4 измерений прочности при растяжении.

Прочность при растяжении стержней, приготовленных так, как отмечено выше, определяют с использованием прибора для испытаний на растяжение Thwing-Albert Tester (Philadelphia, Pa.). Это устройство состоит из зажимов, которые вмещают концы испытываемого стержня в форме "гантели". Затем к каждому концу испытываемого стержня прикладывают нагрузку, в результате чего зажимы удаляются друг от друга. Приложение нарастающей нагрузки продолжают до тех пор, пока испытываемый стержень не разрушится. Нагрузку в этой точке называют прочностью при растяжении, и ее единицами измерения являются фунт/кв.дюйм (МПа).

Примеры

Пример 1. Влияние добавления резорцина к ALrHACURE 920 в отверждаемой эфиром щелочной фенольной холодно-твердеющей связующей композиции.

В этом примере 1, 3 и 5% (масс.) резорцина растворяют в 99, 97 и 95% (масс.) ALrHACURE 920 соответственно. Образцы и стержни изготавливают так, как описано выше. Измерения выделения формальдегида выполняют с использованием методики EPA Method 316, а результаты измерений представлены ниже в табл. 1А.

Таблица 1А

Уменьшение выделения формальдегида в отверждаемой эфиром щелочной фенольной холодно-твердеющей связующей композиции, объединяющей ALrHACURE 920 и резорцин			
Образец, №	Композиция модифицированного сложноэфирного отвердителя, % масс.	Выделенный формальдегид, ч/млн	Уменьшение, %
Контрольный образец	100% ALrHACURE 920	1,302	Не прим.
Испытуемый образец 1	99% ALrHACURE 920+1% резорцина	0,945	27,4
Испытуемый образец 2	97% ALrHACURE 920+3% резорцина	0,603	53,7
Испытуемый образец 3	95% ALrHACURE 920+5% резорцина	0,298	77,1

Результаты в табл. 1А показывают, что использование композиции модифицированного сложноэфирного отвердителя по настоящему изобретению в отверждаемых эфиром щелочных холодно-твердеющих связующих системах приводит к неожиданному и убедительному снижению выделения формальдегида из систем, а именно из литейных форм и стержней.

Кроме того, прочность при растяжении стержней, полученных в примере 1, испытана с использованием прибора для испытаний на растяжение Thwing-Albert Tensile Tester, как описано выше. Результаты испытаний приведены ниже в табл. 1В.

Таблица 1В

Подтвержденная прочность при растяжении отверждаемой эфиром щелочной фенольной холодно-твердеющей связующей композиции, имеющей пониженную выделение формальдегида и объединяющую ALrHACURE 920 и резорцин					
Стержень, №	Композиция модифицированного сложноэфирного отвердителя, % масс.	«Промежуточный» период стрипперования слитков, мин	Прочность при растяжении через 1 час, фунт/кв. дм (МПа)	Прочность при растяжении через 2 час, фунт/кв. дм (МПа)	Прочность при растяжении через 24 час, фунт/кв. дм (МПа)
Контрольный стержень	100% ALrHACURE 920	16,5	67 (0,462)	74 (0,510)	139 (0,958)
Испытуемый стержень 1	99% ALrHACURE 920+1% резорцина	17,6	62 (0,426)	82 (0,565)	122 (0,841)
Испытуемый стержень 2	97% ALrHACURE 920+3% резорцина	18,8	61 (0,421)	85 (0,586)	134 (0,924)
Испытуемый стержень 3	95% ALrHACURE 920+5% резорцина	19,3	62 (0,426)	83 (0,572)	145 (1,000)

Результаты табл. 1В показывают, что использование композиции модифицированного сложно-

эфирного отвердителя по настоящему изобретению в отверждаемых эфиром щелочных фенольных холодно-твердеющих связующих системах оказывает ограниченное влияние на промежуточный период стрипперования слитков и не оказывает значительного влияния на прочность при растяжении систем, включающих литейные формы и стержни.

Пример 2. Влияние добавления резорцина к ALpHACURE 955N в отверждаемой эфиром щелочной фенольной холодно-твердеющей связующей композиции.

В этом примере 5 мас.% резорцина растворяют в 95 мас.% ALpHACURE 955N. Образцы и стержни готовят так, как описано выше. Измерения выделения формальдегида проводят с использованием методики EPA Method 316, и результаты измерений представлены ниже в табл. 2А.

Таблица 2А

Уменьшение выделения формальдегида в отверждаемой эфиром щелочной фенольной холодно-твердеющей связующей композиции, объединяющей ALpHACURE 955N и резорцин			
Образец, №	Композиция модифицированного сложноэфирного отвердителя, % масс.	Выделенный формальдегид, ч/млн	Уменьшение, %
Контрольный образец	100% ALpHACURE 955N	0,527	Не прим.
Испытуемый образец 1	95% ALpHACURE 955N+5% резорцин	0,055	89,6

Результаты в табл. 2А показывают, использование композиции модифицированного сложноэфирного отвердителя по настоящему изобретению в отверждаемых эфиром щелочных фенольных холодно-твердеющих связующих системах приводит к неожиданному и убедительному снижению выделений формальдегида из систем, включающих литейные формы и стержни.

Кроме того, прочность при растяжении стержней, полученных в примере 2, испытана с использованием прибора для испытаний на растяжение Thwing-Albert Tester, как описано выше. Результаты испытаний представлены ниже в табл. 2В.

Таблица 2В

Подтвержденная прочность при растяжении отверждаемой эфиром щелочной фенольной холодно-твердеющей связующей композиции, имеющей пониженную выделение формальдегида и объединяющую ALpHACURE 955N и резорцин					
Стержень, №	Композиция модифицированного сложноэфирного отвердителя, % масс.	«Медленный» период стрипперования слитков, мин	Прочность при растяжении через 2 час, фунт/кв. дм (МПа)	Прочность при растяжении через 4 час, фунт/кв. дм (МПа)	Прочность при растяжении через 72 час, фунт/кв. дм (МПа)
Контрольный стержень	100% ALpHACURE 955N	66	40 (0,276)	70 (0,483)	105 (0,724)
Испытуемый стержень 1	95% ALpHACURE 955N+5% резорцина	75,5	49 (0,338)	77 (0,531)	128 (0,883)

Результаты в табл. 2В показывают, что использование композиции модифицированного сложноэфирного отвердителя по настоящему изобретению в отверждаемых эфиром щелочных фенольных холодно-твердеющих связующих системах оказывает ограниченное влияние на медленный период стрипперования слитков и не оказывает значительного влияния на прочность при растяжении систем, включающих литейные формы и стержни.

Пример 3. Влияние добавления резорцина к сложноэфирной смеси, состоящей из гамма-бутиролактона и пропиленкарбоната, в отверждаемой эфиром щелочной фенольной холодно-твердеющей связующей композиции.

В этом примере 5 мас.% резорцина растворяют в 95 мас.% сложноэфирной смеси, состоящей из 70 мас.% гамма-бутиролактона и 30 мас.% пропиленкарбоната. Образцы и стержни готовят так, как описано выше. Измерения выделения формальдегида проводят с использованием методики EPA Method 316, и результаты измерений представлены ниже в табл. 3А.

Таблица 3А

Уменьшение выделения формальдегида в отверждаемой эфиром щелочной фенольной холодно-твердеющей связующей композиции, объединяющей смешанные сложные эфиры и резорцин			
Образец, №	Композиция модифицированного сложноэфирного отвердителя, % масс.	Выделенный формальдегид, ч/млн	Уменьшение, %
Контрольный образец	70% гамма-бутиролактона и 30% пропиленкарбоната	4,149	Не прим.
Испытуемый образец 1	95% (70% гамма-бутиролактона+30% пропиленкарбоната)+5% резорцина	2,127	48,7

Результаты в табл. 3А показывают, что использование композиции модифицированного сложноэфирного отвердителя по настоящему изобретению в отверждаемых эфиром щелочных фенольных холодно-твердеющих связующих системах приводит к неожиданному и убедительному снижению выделе-

ний формальдегида из систем, включающих литейные формы и стержни.

Кроме того, прочность при растяжении стержней, полученных в примере 3, испытана с использованием прибора для испытаний на растяжение Thwing-Albert Tester, как описано выше. Результаты испытаний представлены ниже в табл. 3В.

Таблица 3В

Подтвержденная прочность при растяжении отверждаемой эфиром щелочной фенольной холодно-твердеющей связующей композиции, имеющей пониженную выделение формальдегида и объединяющую смешанные сложные эфиры и резорцин				
Стержень, №	Композиция модифицированного сложноэфирного отвердителя, % масс.	«Быстрый» период стрипперования слитков, мин	Прочность при растяжении и через 1 час, фунт/кв.дм (МПа)	Прочность при растяжении и через 2 час, фунт/кв.дм (МПа)
Контрольный стержень	70% гамма-бутиролактона и 30% пропиленкарбоната	2,5	63 (0,434)	66 (0,455)
Испытуемый стержень 1	95% (70% гамма-бутиролактона+30% пропиленкарбоната)+5% резорцина	2,8	69 (0,476)	79 (0,545)

Данные в табл. 3В показывают, что использование композиции модифицированного сложноэфирного отвердителя по настоящему изобретению в отверждаемых эфиром щелочных фенольных холодно-твердеющих связующих системах имеет ограниченное влияние на быстрый период стрипперования слитков и не имеет значительного влияния на прочность при растяжении систем, включающих литейные формы и стержни.

Хотя изобретение описано с помощью конкретных вариантов осуществления, большое число альтернативных решений, модификаций и изменений будут очевидны для специалиста в данной области техники в свете приведенного выше описания. Соответственно настоящее изобретение, как полагают, включает все такие альтернативные решения, модификации и изменения, представленные в рамках сути и объема прилагаемой формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ уменьшения выделений формальдегида из отверждаемых эфиром литейных связующих, применяемых при литьевом получении форм и стержней, способ включает этапы:

(а) объединения заполнителя с водорастворимой щелочной фенольной резольной смолой с получением первой смеси;

(б) объединения сложноэфирного отвердителя с резорцином с получением модифицированного сложноэфирного отвердителя; и

(с) объединения первой смеси с модифицированным сложноэфирным отвердителем с получением второй смеси;

где отношение сложноэфирного отвердителя к резорцину находится в интервале от 19:1 до 99:1 относительно массы модифицированного сложноэфирного отвердителя;

где модифицированный сложноэфирный отвердитель выполнен с возможностью обеспечения пониженного выделения формальдегида из второй смеси.

2. Способ по п.1, в котором водорастворимая щелочная фенольная резольная смола содержит от 5 до 10% гидроксида натрия относительно массы смолы.

3. Способ по п.1, в котором значение рН водорастворимой щелочной фенольной резольной смолы составляет 13 или более.

4. Способ по п.1, в котором сложноэфирный отвердитель содержит от 20 до 30% триацетата глицерина относительно массы сложноэфирного отвердителя и от 70 до 80% эфира двухосновной кислоты относительно массы сложноэфирного отвердителя.

5. Способ по п.1, в котором отношение сложноэфирного отвердителя к резорцину составляет 19:1.

6. Способ по п.1, в котором сложноэфирный отвердитель содержит от 90 до 100% триацетата глицерина относительно массы сложноэфирного отвердителя.

7. Способ по п.1, в котором отношение сложноэфирного отвердителя к резорцину составляет 32:1.

8. Способ по п.1, в котором сложноэфирный отвердитель содержит 30% пропиленкарбоната относительно массы сложноэфирного отвердителя и 70% гамма-бутиролактона относительно массы сложноэфирного отвердителя.

9. Способ по п.1, дополнительно включающий этапы:

(d) размещения второй смеси в форме; и

(e) предоставления возможности отверждения второй смеси; и

где значение рН водорастворимой щелочной фенольной резольной смолы составляет 13 или более.

10. Способ уменьшения выделений формальдегида из отверждаемых эфиром литейных связующих,

применяемых при литьевом получении форм и стержней, способ включает этапы:

(а) объединения заполнителя с водорастворимой щелочной фенольной резольной смолой с получением первой смеси;

(b) объединения сложноэфирного отвердителя с резорцином с получением модифицированного сложноэфирного отвердителя; и

(с) объединения первой смеси с модифицированным сложноэфирным отвердителем с получением второй смеси;

где водорастворимая щелочная фенольная резольная смола содержит от 5 до 10% гидроксида натрия относительно массы смолы, и значение рН водорастворимой щелочной фенольной резольной смолы составляет 13 или более;

где сложноэфирный отвердитель выбран из группы, состоящей из: (i) сложноэфирного отвердителя, содержащего от 20 до 30% триацетата глицерина относительно массы сложноэфирного отвердителя и от 70 до 80% эфира двухосновной кислоты относительно массы сложноэфирного отвердителя, (ii) сложноэфирного отвердителя, содержащего от 90 до 100% триацетата глицерина относительно массы сложноэфирного отвердителя;

где отношение сложноэфирного отвердителя к резорцину находится в интервале от 19:1 до 99:1 относительно массы модифицированного сложноэфирного отвердителя; и

где модифицированный сложноэфирный отвердитель выполнен с возможностью обеспечения пониженного выделения формальдегида из второй смеси.

