

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041856**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.12.09

(21) Номер заявки
202090381

(22) Дата подачи заявки
2018.07.30

(51) Int. Cl. **C07F 7/08** (2006.01)
C04B 26/10 (2006.01)
C04B 26/32 (2006.01)
C08G 77/04 (2006.01)
C07F 7/04 (2006.01)

(54) **КОМПОЗИЦИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ ФУРФУРИЛСИЛИКАТЫ И ФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ**

(31) **10 2017 117 310.2**

(32) **2017.07.31**

(33) **DE**

(43) **2020.05.22**

(86) **PCT/EP2018/070573**

(87) **WO 2019/025356 2019.02.07**

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

(72) Изобретатель:
**Штрук Давид, Фоурберг Кристиан,
Ладегурди Жерар, Бенц Норберт (DE)**

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

(56) US-A-2276094
PEPPARD D F ET AL. "Transesterification
Reactions of Alkyl Silicates" JOURNAL
OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY,
AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, Vol.
68, 01 January 1946 (1946-01-01), pages 77-79,
DOI: 10.1021/JA01205A025, ISSN: 0002-7863,
XP002288866, page 77, column 1, last paragraph
US-A-2300812
WO-A1-2010112581

(57) Описаны композиция, содержащая фурфурилсиликаты и фурфуроловый спирт, в частности для применения в качестве кислотно-отверждаемого связующего материала, и способ получения подобной композиции.

041856
B1

041856
B1

Настоящее изобретение относится к композиции, содержащей фурфурилсиликаты, как определено в пунктах формулы изобретения, и фурфуриловый спирт, в частности, для применения в качестве кислотнo-отверждаемого связующего материала, и к способу получения подобной композиции. Дополнительные аспекты настоящего изобретения следуют из описания, примеров осуществления и пунктов формулы изобретения.

В контексте настоящей заявки термин "фурфурилсиликаты" обозначает фурфуриловые сложные эфиры ортокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$, причем по меньшей мере одна из четырех кислотных функциональных групп ортокремниевой кислоты этерифицирована фурфуриловым спиртом. Не этерифицированные фурфуриловым спиртом кислотные функциональные группы ортокремниевой кислоты при этом этерифицированы спиртами из группы линейных и разветвленных алкиловых спиртов (то есть получается смешанный сложный эфир), или (не в соответствии с изобретением) замещены заместителями из группы линейных и разветвленных алкильных остатков и арильных остатков. Соответственно этому, "фурфурилсиликаты" представляют собой фурфуриловые сложные эфиры ортокремниевой кислоты, причем по меньшей мере одна, или многие, или все кислотные функциональные группы ортокремниевой кислоты этерифицированы фурфуриловым спиртом.

Кислотно-отверждаемые связующие материалы представляют собой связующие материалы, отверждение которых катализируется кислотами. Технически и экономически значимую группу кислотнo-отверждаемых связующих материалов составляют фурановые смолы. Фурановые смолы представляют собой полимеры, которые содержат в основной цепи фурановые циклы. Фурановые смолы образуются кислотнo-катализируемой поликонденсацией фурфурилового спирта самого с собой или с одним или многими сомономерами, например, фурфуриолом, формальдегидом, мочевиной, кетонами или фенолами. Фурановые смолы, помимо всего прочего, применяются в качестве связующих материалов для получения литейных форм и стержней (в частности, в безобжиговом способе и в способе с использованием горячих стержневых ящиков), для изготовления армированных стекловолокном конструкционных материалов с высокой стойкостью к коррозии, нагреванию и огнестойкостью, трубопроводов и реакторов, в качестве устойчивых к химикатам мастик, в качестве отверждаемых при низкой температуре клеев, и в качестве связующих материалов в способе быстрого макетирования.

Композиции связующих материалов для образования фурановых смол обычно содержат фурфуриловый спирт, по обстоятельствам один или многие вышеуказанные сомомеры, а также низкомолекулярные продукты конденсации (форконденсаты), образованные гомоконденсацией фурфурилового спирта или конденсацией фурфурилового спирта с одним или многими сомономерами. При этом желательно, чтобы содержание ядовитых и опасных для окружающей среды компонентов, таких как фурфуриловый спирт и формальдегид, поддерживалось на возможно низком уровне. С другой стороны, снижение содержания мономерного фурфурилового спирта относительно содержания форконденсатов приводит к повышению вязкости, так что усложняется обрабатываемость связующего материала. Поэтому существует большая потребность в композициях связующих материалов для образования фурановых смол, которые при относительно низком содержании мономерного фурфурилового спирта были бы еще хорошо обрабатываемыми, и по большей части не содержали ядовитые и опасные для окружающей среды сомомеры, такие как формальдегид.

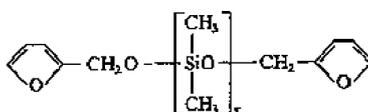
Также были описаны композиции связующих материалов, которые содержат фурфурилсиликаты (как определенные выше). Правда, известные способы получения требуемых фурфурилсиликатов имеют существенные недостатки.

Патентный документ US 2569455 раскрывает, что тетрафурфурилсиликат (тетрафурфуриловый сложный эфир кремниевой кислоты) получается взаимодействием фурфурилового спирта с дисульфидом кремния. Недостатком этого способа является образование сероводорода в качестве продукта реакции, а также возможность загрязнения реакционного продукта серосодержащими соединениями (частью непрореагировавшего исходного вещества и продуктами побочных реакций).

Патентный документ US 2300812 описывает получение цементных композиций, в частности, для кислотостойких цементов. Цементные композиции содержат фурфурилортосиликат в качестве кислотнo-отверждаемого связующего материала. Согласно патентному документу US 2300812, получение фурфурилортосиликата проводится взаимодействием фурфурилового спирта с алкилсиликатом, алкильные остатки которого выбираются так, что соответствующий алкиловый спирт оказывается более легколетучим, чем фурфуриловый спирт. В качестве алкилсиликата используется, например, тетраэтилортосиликат, в частности, в форме необработанных продуктов или остаточных промывных стоков (хвостов) после реакции этилового спирта с тетрахлорсиланом. Взаимодействие фурфурилового спирта с алкилсиликатом согласно патентному документу US 2300812 проводится при температуре, которая является более низкой, чем температуры кипения фурфурилового спирта и соответствующего алкилсиликата, но является еще достаточной, чтобы удалять образующийся алкиловый спирт отгонкой. Полученный продукт описывается как темно-коричневая маловязкая жидкость (при применении тетраэтилсиликата в качестве исходного вещества), или, соответственно, как очень темноокрашенная и высоковязкая жидкость (при применении необработанного продукта реакции этилового спирта с тетрахлорсиланом в качестве исходного вещества). Особенная чистота продукта согласно патентному документу US 2300812 не требуется.

Патентный документ US 2300812 не приводит никакой информации, проводится ли взаимодействие фурфурилового спирта с алкилсиликатом в присутствии катализатора. Однако в собственных исследованиях было установлено, что в отсутствие катализаторов взаимодействие фурфурилового спирта с алкилсиликатом протекает лишь с очень низкой скоростью. По меньшей мере при применении необработанных продуктов или остаточных промывных стоков (хвостов) после реакции этилового спирта с тетра-хлорсиланом в качестве исходного материала все же следует исходить из того, что в реакционной системе имеется каталитически действующая концентрация соляной кислоты (побочного продукта реакции этилового спирта с тетра-хлорсиланом). Но кислоты в то же время катализируют гомоконденсацию фурфурилового спирта, которая протекает с более высокой скоростью и является трудно контролируемой в отношении состава образующихся продуктов. О высоком содержании гомополимеров фурфурилового спирта в продукте способа согласно патентному документу US 2300812 говорит также коричневый или темный цвет и относительно высокая вязкость полимерных продуктов. При гомоконденсации фурфурилового спирта образуется вода, которая опять же вызывает гидролиз алкилсиликата с последующим образованием полимерных силикатов, которое также содействует повышению вязкости. Собственными исследованиями было выяснено, что подобные продукты непригодны для применения в качестве кислотнo-отверждаемых связующих материалов для получения литейных форм и стержней.

Патентный документ DE 2848319 C3 раскрывает заблокированный концевыми фурфурилокси-группами силоксан формулы



в которой x имеет значение от около 2 до 100, предпочтительно менее 25, а также его получение и применение в качестве электроизоляционных жидкостей.

Тем самым задача настоящего изобретения состоит в преодолении недостатков прототипа и в создании содержащей фурфурилсиликаты и фурфуроловый спирт композиции, которая имеет высокое содержание фурфурилсиликатов при незначительном уровне содержания свободного фурфуролового спирта, а также гомополимеров фурфуролового спирта и полимерных силикатов. В частности, композиции, несмотря на низкое содержание свободного фурфуролового спирта, должны иметь приемлемую вязкость для использования в качестве кислотнo-отверждаемых связующих материалов, в частности, для получения литейных форм и стержней. Дополнительная задача настоящего изобретения состоит в создании способа получения подобной, содержащей фурфурилсиликаты и фурфуроловый спирт, композиции, а также подходящего катализатора для селективного взаимодействия фурфуролового спирта с образованием фурфурилсиликатов.

Эта задача решается согласно изобретению посредством композиции, включающей

(A) одно или более соединений формулы (I)



в которой

x представляет целое число, выбранное из 1, 2, 3 и 4,

y представляет целое число, выбранное из 0, 1, 2 и 3,

причем $x+y=4$,

каждая из структурных x -единиц R^1 представляет фурфурил,

и каждая из структурных y -единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из группы, состоящей из метила, этила, пропила, изопропила, бутила и изобутила,

(B) фурфуроловый спирт $\text{R}^1\text{-OH}$,

(C) один или более алкиловых спиртов $\text{R}^2\text{-OH}$, причем R^2 в каждом случае выбирается из группы, состоящей из метила, этила, пропила, изопропила, бутила и изобутила,

(D) одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из алколюлятов циркония, элементoорганических соединений циркония, триизопропилата алюминия, три- n -бутилбората, тетра- n -бутилортотитаната, тетраизопропилтитаната, тетракис(2-этилгексил)-титаната и дибутилоловодилаурата,

(E) промоторов адгезии, выбранных из группы аминосиланов, где композиция содержит

(B) фурфуроловый спирт с содержанием в диапазоне от 1 до 40%,

(C) алкиловые спирты $\text{R}^2\text{-OH}$ с совокупным содержанием в диапазоне от 0,5 до 10%,

(D) один или более элементов из группы, состоящей из B, Al, Sn, Ti и Zr, с общим содержанием в диапазоне от 0,01 до 0,5%,

в каждом случае в расчете на общую массу композиции.

Дополнительные аспекты изобретения относятся к способу получения соответствующей композиции, к применению соответствующей композиции в качестве кислотнo-отверждаемого связующего материала, к реакционной смеси, включающей соответствующую композицию, а также к способу получения изделий, выбранных из группы, состоящей из литейных стержней, литейных форм и питателей.

Неожиданно было обнаружено, что соединения из группы, состоящей из алколюлятов элементов из

группы, состоящей из В, Al, Sn, Ti и Zr, и элементоорганических соединений элементов из группы, состоящей из В, Al, Sn, Ti и Zr (компонентов (D) соответствующей изобретению композиции, как определено в пунктах формулы изобретения), селективно катализируют взаимодействие фурфуролового спирта с соединениями из группы, состоящей из алкиловых сложных эфиров ортокремниевой кислоты (алкилсиликатов), алкилалкоксисиланов (не по изобретению), арилалкоксисиланов (не по изобретению), и соответственно арилалкилалкоксисиланов (не по изобретению), и силоксанов, с образованием соединений формулы (I), то есть нежелательные побочные реакции, такие как гомоконденсация фурфуролового спирта, протекают только в незначительной мере, и соединения формулы (I) получаются с высоким выходом.

Алкоголяты элементов из группы, состоящей из В, Al, Sn, Ti и Zr, в смысле настоящего изобретения представляют собой соединения, в которых по меньшей мере одна алкоксигруппа через ее атом кислорода связана с атомом элемента из группы, состоящей из В, Al, Sn, Ti и Zr.

Элементоорганические соединения элементов из группы, состоящей из В, Al, Sn, Ti и Zr, в смысле настоящего изобретения представляют собой соединения, в которых по меньшей мере один атом углерода связан с атомом элемента из группы, состоящей из В, Al, Sn, Ti и Zr. В случае элементов из группы, состоящей из Al, Sn, Ti и Zr, речь при этом идет о металлоорганических соединениях соответствующих элементов.

Один аспект настоящего изобретения состоит в соответствующей изобретению композиции, как описанной в пунктах формулы изобретения.

Соответствующая изобретению композиция содержит (компонент (A)) один или многие фурфурилсиликаты, то есть одно или многие соединения формулы (I)



в которой

x представляет целое число, выбранное из 1, 2, 3 и 4,

y и z представляют целые числа, выбранные из 0, 1, 2 и 3, причем согласно изобретению z=0,

причем x+y+z=4,

каждая из структурных x-единиц R¹ представляет фурфурил,

и каждая из структурных y-единиц R², независимо от всех других структурных единиц R², выбирается из группы линейных и разветвленных алкильных остатков, причем предпочтительны линейные алкильные остатки,

и каждая из структурных z-единиц R³, независимо от всех других структурных единиц R³, выбирается из группы линейных и разветвленных алкильных остатков и арильных остатков.

Соединение формулы (I) представляет собой сложный эфир ортокремниевой кислоты, в котором по меньшей мере одна кислотная функциональная группа ортокремниевой кислоты этерифицирована фурфуроловым спиртом.

Когда в формуле (I) как y, так и z равны нулю (то есть x=4), соединение формулы (I) представляет собой тетрафурфуроловый сложный эфир ортокремниевой кислоты (тетрафурфурилсиликат), то есть все четыре кислотных функциональных группы ортокремниевой кислоты этерифицированы фурфуроловым спиртом.

Когда в формуле (I) z равно нулю, и x и y в каждом случае представляют целые числа, выбранные из 1, 2 и 3, тогда соединение формулы (I) представляет собой смешанный сложный эфир ортокремниевой кислоты, причем по меньшей мере одна, и самое большее три, из четырех кислотных функциональных групп ортокремниевой кислоты этерифицированы фурфуроловым спиртом, и остальные кислотные функциональные группы ортокремниевой кислоты этерифицированы алкиловым спиртом R²-ОН, причем структурная единица R² выбирается из группы линейных и разветвленных алкильных остатков, причем предпочтительны линейные алкильные остатки.

Когда в формуле (I) y равно нулю, и x и z в каждом случае представляют целые числа, выбранные из 1, 2 и 3 (не в соответствии с изобретением), тогда соединение формулы (I) представляет собой фурфуроловый сложный эфир замещенной ортокремниевой кислоты, причем по меньшей мере одна и самое большее три из четырех кислотных функциональных групп ортокремниевой кислоты этерифицированы фурфуроловым спиртом, и остальные кислотные функциональные группы ортокремниевой кислоты замещены структурной единицей R³, выбранной из группы линейных и разветвленных алкильных остатков и арильных остатков, причем предпочтительны линейные алкильные остатки.

Когда в формуле (I) как x, так и y и z в каждом случае представляют целые числа, выбранные из 1 и 2 (не в соответствии с изобретением), тогда соединение формулы (I) представляет собой смешанный сложный эфир замещенной ортокремниевой кислоты, причем по меньшей мере одна и самое большее две из четырех кислотных функциональных групп ортокремниевой кислоты этерифицированы фурфуроловым спиртом, и по меньшей мере одна из остальных кислотных функциональных групп ортокремниевой кислоты этерифицирована алкиловым спиртом R²-ОН, причем структурная единица R² выбирается из группы линейных и разветвленных алкильных остатков, и по меньшей мере одна из остальных функциональных групп ортокремниевой кислоты замещена структурной единицей R³, выбранной из группы линейных и разветвленных алкильных остатков и арильных остатков.

Когда соединение формулы (I) содержит большее число структурных единиц R^2 (то есть у представляет целое число, выбранное из 2 и 3), тогда каждая из структурных у-единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из группы линейных и разветвленных алкильных остатков, то есть структурные у-единицы R^2 могут быть идентичными или различными. Предпочтительно все структурные у-единицы R^2 представляют собой линейные алкильные остатки.

Когда соединение формулы (I) содержит большее число структурных единиц R^3 (то есть z представляет целое число, выбранное из 2 и 3, не в соответствии с изобретением), тогда каждая из структурных z-единиц R^3 , независимо от всех других структурных единиц R^3 , выбирается из группы линейных и разветвленных алкильных остатков и арильных остатков, то есть структурные z-единицы R^3 могут быть идентичными или различными. Предпочтительно все структурные z-единицы R^3 представляют собой линейные алкильные остатки.

Компонент (A) соответствующей изобретению композиции предпочтительно состоит из таких соединений формулы (I), в которых

каждая из структурных у-единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из группы, состоящей из метильной, этильной, пропильной, изопропильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу,

каждая из структурных z-единиц R^3 , независимо от всех других структурных единиц R^3 , выбирается из группы, состоящей из метильной, этильной, пропильной, изопропильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^3 представляют собой этильную группу,

один показатель из у и z представляет целое число, выбираемое из 1, 2 и 3 и другой показатель из у и z равен 0, причем согласно изобретению $z=0$.

Как правило, компонент (A) в соответствующей изобретению композиции находится в форме смеси различных соединений формулы (I).

Компонент (A) соответствующей изобретению композиции предпочтительно выбирается из группы, состоящей из

соединения формулы (I) с $x=4$ и $y=z=0$,

и таких соединений формулы (I), в которых

у представляет целое число, выбираемое из 1, 2 и 3, и $z=0$,

каждая из структурных у-единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из метильной, этильной, пропильной, изопропильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу.

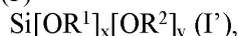
Компонент (A) в соответствующей изобретению композиции особенно предпочтительно представляет собой смесь из

соединения формулы (I) с $x=4$ и $y=z=0$,

и одного или многих соединений формулы (I), в которых у представляет целое число, выбираемое из 1, 2 и 3, и $z=0$,

и каждая из структурных у-единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из метильной, этильной, пропильной, изопропильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу.

Наиболее предпочтительно компонент (A) в соответствующей изобретению композиции представляет собой смесь из соединений формулы (I')



в которой

x представляет целое число, выбранное из 1, 2, 3 и 4,

у в каждом соединении формулы (I'), независимо от других соединений формулы (I') в смеси, представляет целое число, выбранное из 0, 1, 2 и 3,

причем $x+y=4$,

и каждая из структурных у-единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из метильной, этильной, пропильной, изопропильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу.

Соединение формулы (I') представляет собой сложный эфир ортокремниевой кислоты, в котором одна или многие кислотные функциональные группы ортокремниевой кислоты этерифицированы фурфуроловым спиртом, и остальные кислотные функциональные группы ортокремниевой кислоты этерифицированы алкиловыми спиртами R^2 -ОН из группы, состоящей из метанола, этанола, пропанола, изопропанола, бутанола и изобутанола, причем R^2 предпочтительно представляет этильную группу; или все кислотные функциональные группы ортокремниевой кислоты этерифицированы фурфуроловым спиртом.

То есть в этом особенно предпочтительном случае компонент (A) представляет собой смесь из тетрафурфуролового сложного эфира ортокремниевой кислоты и различных смешанных фурфурил-алкиловых сложных эфиров ортокремниевой кислоты, предпочтительно смешанных фурфурил-этиловых сложных эфиров ортокремниевой кислоты.

Специально предпочтительно компонент (A) в соответствующей изобретению композиции пред-

ставляет собой смесь из соединений формулы (I')



в которой

x представляет целое число, выбранное из 1, 2, 3 и 4,

y в каждом соединении формулы (I'), независимо от других соединений формулы (I') в смеси, представляет целое число, выбранное из 0, 1, 2 и 3,

причем $x+y=4$,

каждая из структурных x-единиц R^1 представляет собой фурфурил,

и каждая из структурных y-единиц R^2 представляет собой этильную группу.

В этом специальном предпочтительном случае компонент (A) представляет собой смесь из тетрафурфурилового сложного эфира ортокремниевой кислоты и различных смешанных фурфурил-этиловых сложных эфиров ортокремниевой кислоты.

Компонент (C) соответствующей изобретению композиции предпочтительно выбирается из группы, состоящей из метанола, этанола, пропанола, изопропанола, бутанола и изобутанола.

Предпочтительно

компонент (A) соответствующей изобретению композиции выбирается из группы, состоящей из соединения формулы (I) с $x=4$ и $y=z=0$,

и таких соединений формулы (I), в которых

y представляет целое число, выбранное из 1, 2 и 3, и $z=0$,

каждая из структурных y-единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из группы, состоящей из метильной, этильной, пропильной, изопропильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу, и

компонент (C) соответствующей изобретению композиции выбирается из группы, состоящей из метанола, этанола, пропанола, изопропанола, бутанола и изобутанола, причем компонент (C) предпочтительно представляет собой этанол.

Особенно предпочтительно в соответствующей изобретению композиции

компонент (A) представляет собой смесь из

соединения формулы (I) с $x=4$ и $y=z=0$,

и одного или многих соединений формулы (I), в которых

y представляет целое число, выбираемое из 1, 2 и 3, и $z=0$,

и каждая из структурных y-единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из метильной, этильной, пропильной, изопропильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу,

и компонент (C) выбирается из группы, состоящей из метанола, этанола, пропанола, изопропанола, бутанола и изобутанола, причем компонент (C) предпочтительно представляет собой этанол.

Наиболее предпочтительно в соответствующей изобретению композиции

компонент (A) представляет собой смесь из соединений формулы (I')



в которой

x представляет целое число, выбранное из 1, 2, 3 и 4,

y в каждом соединении формулы (I'), независимо от других соединений формулы (I') в смеси, представляет целое число, выбранное из 0, 1, 2 и 3,

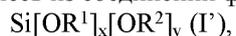
причем $x+y=4$,

и каждая из структурных y-единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из метильной, этильной, пропильной, изопропильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу,

и компонент (C) выбирается из группы, состоящей из метанола, этанола, пропанола, изопропанола, бутанола и изобутанола, предпочтительно этанола.

Специально предпочтительно в соответствующей изобретению композиции

компонент (A) представляет собой смесь из соединений формулы (I')



в которой

x представляет целое число, выбранное из 1, 2, 3 и 4,

y в каждом соединении формулы (I'), независимо от других соединений формулы (I') в смеси, представляет целое число, выбранное из 0, 1, 2 и 3, причем $x+y=4$,

каждая из структурных x-единиц R^1 представляет собой фурфурил,

и каждая из структурных y-единиц R^2 представляют собой этильную группу;

и компонент (C) представляет собой этанол.

Компонент (D) соответствующей изобретению композиции, в частности, в отмеченных здесь как предпочтительные вариантах, предпочтительно выбирается из группы, состоящей из триизопропилата алюминия, три-н-бутилбората, тетра-н-бутилортотитаната, тетраизопропилтитаната, тетракис(2-

этилгексил)-титаната и дибутилоловодилаурата. Дибутилоловодилаурат представляет собой элементоорганическое соединение согласно вышеприведенному определению, более конкретно металлоорганическое соединение олова. Другие указанные здесь соединения представляют собой алкоголяты согласно приведенному выше определению.

Соответствующая изобретению композиция предпочтительно включает

(B) фурфуриловый спирт с содержанием в диапазоне от 1 до 40%, предпочтительно от 1 до 24%,

(C) алкиловые спирты R²-ОН с совокупным содержанием в диапазоне от 0,5 до 10%,

(D) элементы из группы, состоящей из В, Al, Sn, Ti и Zr, с общим содержанием в диапазоне от 0,01 до 0,5%,

в каждом случае в расчете на общую массу соответствующей изобретению композиции.

Из соображений защиты окружающей среды и охраны здоровья предпочтительны соответствующие изобретению композиции с низким содержанием (предпочтительно 24% или менее, в расчете на общую массу соответствующей изобретению композиции) фурфурилового спирта (B). Неожиданно было найдено, что даже при таком содержании 24% или менее (в расчете на общую массу соответствующей изобретению композиции) фурфурилового спирта (B) вязкость композиции является достаточно низкой, чтобы она могла быть обработана обычным путем.

Благодаря низкому содержанию алкиловых спиртов R²-ОН (C) в соответствующей изобретению композиции эффективно подавляется переэтерификация фурфурилсиликатов формулы (I) с образованием алкиловых сложных эфиров ортокремниевой кислоты (соединений формулы (II), как описано в пунктах формулы изобретения), то есть обратная реакция относительно соответствующего изобретению образования фурфурилсиликатов формулы (I).

Концентрация компонента (D) может быть определена рентгенофлуоресцентным анализом известным специалисту методом.

Кроме определенных в пунктах формулы изобретения компонентов (A), (B), (C) и (D), соответствующая изобретению композиция может содержать дополнительные компоненты, например, компоненты, выбранные из группы, состоящей из

(E) промоторов адгезии, причем промоторы адгезии (E) предпочтительно выбираются из группы аминосиланов, и/или

(F) соединений, содержащих один или многие фенольные циклы,

(G) соединений из группы, состоящей из моноэтиленгликоля, диэтиленгликоля, полиэтиленгликоля и 1,2-пропиленгликоля,

(H) поверхностно-активных веществ.

Промоторы адгезии (E) предпочтительно выбираются из группы аминосиланов, в особенности предпочтительно из группы, состоящей из 3-аминопропилметилдиэтоксисилана, N-аминоэтил-3-аминопропилтриметоксисилана, N-аминоэтил-3-аминопропилметилдиэтоксисилана и 3-аминопропилтриэтоксисилана.

Компонент (F) выбирается из группы соединений, содержащих один или многие фенольные циклы, то есть ароматические циклы из 6 атомов углерода, причем по меньшей мере один из этих углеродных атомов связан с гидроксильной группой. Компонент (F) предпочтительно выбирается из группы, состоящей из бисфенола А, масла из скорлупы орехов кешью, компонентов масла из скорлупы орехов кешью, в частности, кардола, карданола, а также производных и олигомеров этих соединений, как описано в патентном документе DE 102006037288, танинов, лигнинов, природных полифенолов и фенол-формальдегидных смол. Фенол-формальдегидные смолы получают поликонденсацией формальдегида с одним или многими фенолами, причем под фенолами подразумеваются гидроксильные производные с ароматическим циклом из 6 атомов углерода, причем по меньшей мере один из этих углеродных атомов связан с гидроксильной группой. Предпочтительными являются продукты поликонденсации фенола (гидроксибензола) с формальдегидом. Соединения компонента (F) реагируют при кислотном отверждении соответствующей изобретению композиции как сомомеры с фурфуриловым спиртом, и встраиваются в образующиеся фурановые смолы. Как оказалось, тем самым повышается прочность литейных форм и стержней.

В определенных случаях (см. ниже) соответствующая изобретению композиция включает также продукты реакций соединений, содержащих один или многие фенольные циклы, с соединениями формулы (II), как определено в пунктах формулы изобретения.

В соответствующей изобретению композиции предпочтительно составляет

(E) содержание промоторов адгезии от 0,1 до 2,5%, предпочтительно от 0,2 до 0,5%, и/или

(F) содержание соединений, содержащих один или многие фенольные циклы, от 0,1 до 10,0%, предпочтительно от 2,0 до 5,0%, и/или

(G) содержание соединений из группы, состоящей из моноэтиленгликоля, диэтиленгликоля, полиэтиленгликоля и 1,2-пропиленгликоля, от 0,1 до 5,0%, предпочтительно от 0,5 до 1,0%, и/или

(H) содержание поверхностно-активных веществ от 0,1 до 2,0%, предпочтительно от 0,5 до 1,5%, в каждом случае в расчете на общую массу соответствующей изобретению композиции.

Предпочтительной является соответствующая изобретению композиция, которая имеет

содержание воды менее 0,2%,
содержание формальдегида менее 0,05%,
содержание связанного азота менее 0,2%,
в каждом случае в расчете на общую массу соответствующей изобретению композиции.

Присутствие воды нежелательно, так как в присутствии воды сложные эфиры кремниевой кислоты гидролизуются, и продукты гидролиза конденсируются с образованием полимерных силикатов. Вследствие этого возрастают как содержание свободного фурфурилового спирта, так и вязкость композиции, и это является нежелательным из указанных соображений.

Соответствующие изобретению композиции отличаются от традиционно используемых для образования фурановых смол композиций связующих материалов тем, что они по существу (то есть не считая неизбежных загрязняющих примесей) не содержат опасные для окружающей среды и здоровья сомомеры, такие как формальдегид, и по существу (то есть за исключением неизбежных загрязняющих примесей) не содержат содержащие атомы азота сомомеры, например, такие как мочевины. В частности, для связующих материалов для получения литейных форм и стержней для чугуна и стального литья, прежде всего для литья высокопрочной стали, желательны по возможности низкое общее содержание азота, поскольку, в частности, общее содержание азота 4 вес.% или выше в связующем материале для безобжигового способа может вести к дефектам отливок. Подобные дефекты литья представляют собой, например, так называемые "точечные отверстия" (ситовидная пористость). Они возникают, когда в процессе литья водяной пар реагирует с примесями в железе и азотсодержащими компонентами с образованием оксидов металлов и соединений азота с водородом, которые диффундируют в жидкий металл и приводят к образованию микропор на отливке. Правда для определенных вариантов применения является предпочтительным добавление небольших количеств азотсодержащих промоторов адгезии, таких как аminosиланы.

Соответствующие изобретению композиции имеют цвет от светло-коричневого до коричневого, и являются полупрозрачными, в отличие от композиций, содержащих образованные согласно патентному документу US 2300812 фурфурилсиликаты, которые имеют цвет от темно-коричневого до черного и едва прозрачны. Без намерения вдаваться в теорию, ныне предполагается, что светлое прозрачное окрашивание и низкая вязкость соответствующих изобретению композиций объясняются относительно низким содержанием продуктов гомоконденсации фурфурилового спирта и полимерных силикатов, сравнительно с содержащими образованные согласно патентному документу US 2300812 фурфурилсиликаты композициями.

При содержании фурфурилового спирта от 24 до 40%, в расчете на общую массу соответствующей изобретению композиции, вязкость предпочтительных соответствующих изобретению композиций составляет 50 мПа·с или менее, по измерению согласно стандарту DIN 53019-1:2008-09 (то есть согласно стандарту DIN 53019-1 от сентября 2008 года), посредством ротационного вискозиметра при температуре 20°C.

При содержании фурфурилового спирта 24% или менее, в расчете на общую массу соответствующей изобретению композиции, вязкость предпочтительных соответствующих изобретению композиций составляет 100 мПа·с или менее, по измерению согласно стандарту DIN 53019-1:2008-09 (то есть согласно стандарту DIN 53019-1 от сентября 2008 года), посредством ротационного вискозиметра при температуре 20°C.

Вышеуказанные предпочтительные диапазоны вязкости действительны, в частности, для вариантов применения в качестве связующих материалов в безобжиговом способе. Для других областей применения, например, в качестве связующих материалов в способе с использованием горячих стержневых ящиков, приемлемы даже более высокие вязкости.

Соответствующие изобретению композиции предпочтительно имеют содержание в основном связанного в фурфурилсиликатах формулы (I) диоксида кремния в диапазоне от 5 до 30%, в расчете на общую массу соответствующей изобретению композиции. Определение содержания диоксида кремния выполняется исследованием остатка, образованного после прокаливания образца соответствующей изобретению композиции в условиях окислительного золаобразования при 900°C (о подробностях определения остатка после прокаливания следует сослаться на примеры исполнения). Поскольку все другие компоненты соответствующей изобретению композиции (кроме содержащегося при относительно низкой концентрации компонента (D)) в этих условиях образуют летучие или, соответственно, газообразные продукты сгорания, остаток после прокаливания по существу состоит из диоксида кремния.

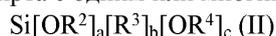
При кислотном отверждении соответствующих изобретению композиций связующих материалов фурфурилсиликаты сначала расщепляются на фурфуроловый спирт и ортокремниевую кислоту, и при кислотнo-катализируемой поликонденсации фурфуролового спирта ортокремниевая кислота связывается с образующимся продуктом поликонденсации. Тем самым, в отличие от традиционных фурановых смол, которые не содержат производные кремния, при равной массе связующего материала сокращается содержание углерода. Встраиванием ортокремниевой кислоты в образованный продукт поликонденсации достигается повышение термостойкости связующих материалов и снижение загазованности органическими вредными выбросами при сгорании связующих материалов. Названное последним преимущество

является особенно существенным для применения соответствующих изобретению композиций в качестве связующих материалов для получения литейных форм и стержней.

Тем самым соответствующие изобретению композиции при применении в качестве связующих материалов для получения литейных форм и стержней отличаются незначительными выделениями вредных веществ и запахов, как при изготовлении литейных форм и стержней, так и при их применении в процессе литья, поскольку, с одной стороны, соответствующая изобретению композиция по существу не содержит вредные для окружающей среды и здоровья сомомеры, и также содержание фурфуролового спирта может поддерживаться на относительно низком уровне, и, с другой стороны, благодаря содержащейся доле кремния при такой же массе связующего материала снижено содержание углерода, так что при сгорании связующего материала во время процесса литья выделяется небольшое количество органических выбросов.

Дополнительный аспект настоящего изобретения относится к способу получения соответствующей изобретению композиции (как определено в пунктах формулы изобретения). Соответствующий изобретению способ включает следующую стадию:

взаимодействие фурфуролового спирта с одним или многими соединениями формулы (II)



в которой

a и c представляют целые числа, выбранные из 0, 1, 2, 3 и 4, причем одно число из a и c составляет более 0,

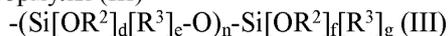
b представляет целое число, выбранное из 0, 1, 2, и 3, причем согласно изобретению b=0,

причем a+b+c=4,

каждая из структурных a-единиц R², независимо от всех других структурных единиц R², выбирается из группы линейных и разветвленных алкильных остатков,

каждая из структурных b-единиц R³, независимо от всех других структурных единиц R³, выбирается из группы линейных и разветвленных алкильных остатков и арильных остатков,

каждая из структурных c-единиц R⁴, независимо от всех других структурных единиц R⁴, выбирается из группы структурных единиц формулы (III)



в которой

каждая из структурных d+f-единиц R², независимо от всех других структурных единиц R², выбирается из группы линейных и разветвленных алкильных остатков,

каждая из структурных e+g-единиц R³, независимо от всех других структурных единиц R³, выбирается из группы линейных и разветвленных алкильных остатков и арильных остатков,

d и e представляют целые числа, выбранные из 0, 1 и 2, причем d+e=2, причем согласно изобретению d=2 и e=0,

f и g представляют целые числа, выбранные из 0, 1, 2 и 3, причем f+g=3, причем согласно изобретению f=3 и g=0,

n представляет целое число в диапазоне от 1 до 10,

при температуре в диапазоне от 80 до 150°C, предпочтительно в диапазоне от 100 до 120°C,

в присутствии одного или многих соединений из группы, состоящей из алколюатов элементов из группы, состоящей из B, Al, Sn, Ti и Zr, и элементоорганических соединений элементов из группы, состоящей из B, Al, Sn, Ti и Zr.

Соединение формулы (II) представляет собой сложный эфир ортокремниевой кислоты, в котором по меньшей мере одна из четырех кислотных функциональных групп ортокремниевой кислоты этерифицирована алкиловым спиртом R²-ОН, причем структурная единица R² выбирается из группы линейных и разветвленных алкильных остатков, причем предпочтительны линейные алкильные остатки.

Когда в формуле (II) как b, так и c равны нулю, соединение (II) представляет собой тетраалкиловый сложный эфир ортокремниевой кислоты, то есть все четыре кислотные функциональные группы ортокремниевой кислоты этерифицированы алкиловым спиртом R²-ОН, причем структурная единица R² выбирается из группы линейных и разветвленных алкильных остатков, причем предпочтительны линейные алкильные остатки.

Когда в формуле (II) показатель c равен нулю и a и b в каждом случае представляют целые числа, выбранные из 1, 2 и 3 (не в соответствии с изобретением), тогда соединение (II) представляет собой алкиловый сложный эфир замещенной ортокремниевой кислоты, причем по меньшей мере одна и самое большее три из четырех кислотных функциональных групп ортокремниевой кислоты этерифицированы алкиловым спиртом R²-ОН, причем структурная единица R² выбирается из группы линейных и разветвленных алкильных остатков, и остальные кислотные функциональные группы ортокремниевой кислоты замещены структурными единицами R³, выбранными из группы линейных и разветвленных алкильных остатков и арильных остатков. Эти соединения также могут быть охарактеризованы - в зависимости от типа структурных единиц R³ - как алкилалкоксисиланы, арилалкоксисиланы и соответственно арилалкилалкоксисиланы.

Когда в формуле (II) $c > 0$, причем предпочтительно $c = 1$, тогда соединение формулы (II) представляет собой силоксан.

Когда соединение формулы (II) содержит многие структурные единицы R^2 (то есть показатель a представляет целое число, выбранное из 2, 3 и 4), тогда каждая из структурных a -единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из группы линейных и разветвленных алкильных остатков, то есть структурные a -единицы R^2 могут быть идентичными или различными. Предпочтительно все структурные a -единицы R^2 представляют собой линейные алкильные остатки.

Когда соединение формулы (II) содержит многие структурные единицы R^3 (то есть показатель b представляет целое число, выбранное из 2 и 3, не в соответствии с изобретением), тогда каждая из структурных b -единиц R^3 , независимо от всех других структурных единиц R^3 , выбирается из группы линейных и разветвленных алкильных остатков (причем предпочтительны линейные алкильные остатки) и арильных остатков, то есть структурные b -единицы R^3 могут быть идентичными или различными. Предпочтительно все структурные b -единицы R^3 представляют собой линейные алкильные остатки.

Когда соединение формулы (II) содержит многие структурные единицы R^4 (то есть показатель c представляет целое число, выбранное из 2 и 3, не в соответствии с изобретением), тогда каждая из структурных c -единиц R^4 , независимо от всех других структурных единиц R^4 , выбирается из группы структурных единиц формулы (III), то есть структурные c -единицы R^4 могут быть идентичными или различными. Но обычно соединение формулы (II) содержит не более одной структурной единицы R^4 .

Каждая структурная единица R^4 формулы (III) содержит $n \cdot d + f$ структурных единиц R^2 и $n \cdot e + g$ структурных единиц R^3 , причем соответственно изобретению $d = 2$, $e = 0$, $f = 3$ и $g = 0$.

Соединения формулы (II) предпочтительно выбираются из группы, состоящей из

(i) таких соединений формулы (II), в которых

каждая из структурных a -единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из группы, состоящей из метильной, этильной, пропильной, изопропильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу,

каждая из структурных b -единиц R^3 , независимо от всех других структурных единиц R^3 , выбирается из группы, состоящей из метильной, этильной, пропильной, изопропильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^3 представляют собой этильную группу,

показатель a представляет целое число, выбираемое из 1, 2, 3 и 4,

показатель b представляет целое число, выбираемое из 0, 1, 2 и 3,

$c = 0$,

причем согласно изобретению $a = 4$ и $b = 0$; и

(ii) таких соединений формулы (II), в которых

каждая из структурных a -единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из группы, состоящей из метильной, этильной, пропильной, изопропильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу,

$a = 3$, $b = 0$, $c = 1$,

R^4 выбирается из группы, состоящей из таких структурных единиц формулы (III), в которых

R^2 выбирается из группы, состоящей из метильной, этильной, пропильной, изопропильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу,

$d = 2$ и $e = 0$,

$f = 3$ и $g = 0$,

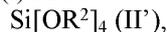
n представляет целое число в диапазоне от 1 до 10.

В случае (i) соединения формулы (II) особенно предпочтительно выбираются из группы, состоящей из таких соединений формулы (II), в которых

$a = 4$ и $b = c = 0$,

каждая из структурных a -единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из группы, состоящей из метильной, этильной, пропильной, изопропильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу.

Наиболее предпочтительными в случае (i) являются соединения формулы (II')



в которой каждая из четырех структурных единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из группы, состоящей из метильной, этильной, пропильной, изопропильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу.

Соединение формулы (II') представляет собой тетраалкиловый сложный эфир ортокремниевой кислоты, то есть сложный эфир ортокремниевой кислоты, в котором все четыре кислотные функциональные группы ортокремниевой кислоты этерифицированы алкиловым спиртом R^2 -ОН из группы, состоящей из метанола, этанола, пропанола, изопропанола, бутанола и изобутанола, причем R^2 предпочтительно представляет этильную группу.

Специально предпочтительно в случае (i) в формуле (II') каждая из четырех структурных единиц R^2 представляет собой этильную группу, то есть соединение формулы (II) представляет собой тетраэтилорто-тосиликат (TEOS).

Особенно предпочтительно в случае (ii) соединения формулы (II) выбираются из группы, состоящей из таких соединений формулы (II), в которых

$a=3$, и $b=0$, и $c=1$,

каждая из структурных a -единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из группы, состоящей из метильной, этильной, пропильной, изопротильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу,

и в структурной единице R^4

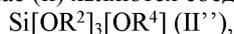
n представляет целое число в диапазоне от 1 до 10,

$d=2$ и $e=0$,

$f=3$ и $g=0$,

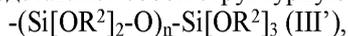
каждая из структурных $2n+3$ -единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из группы, состоящей из метильной, этильной, пропильной, изопротильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу.

Наиболее предпочтительными в случае (ii) являются соединения формулы (II'')



в которых

каждая из трех структурных единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из группы, состоящей из метильной, этильной, пропильной, изопротильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу, и структурная единица R^4 представляет собой структурную единицу формулы (III')



в которой

n представляет целое число в диапазоне от 1 до 10,

каждая из структурных $2n+3$ -единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из группы, состоящей из метильной, этильной, пропильной, изопротильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу.

Соединения формулы (II''') содержат $2n+6$ структурных единиц R^2 , причем каждая из $2n+6$ структурных единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из группы, состоящей из метильной, этильной, пропильной, изопротильной, бутильной и изобутильной групп, причем предпочтительно все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу.

Специально предпочтительно в случае (ii) в формуле (II''') каждая из $2n+6$ структурных единиц R^2 представляет собой этильную группу, то есть соединение формулы (II) представляет собой этоксисилоксан (этилполисиликат). Здесь особенно предпочтительным является этоксисилоксан (этилполисиликат) с расчетным содержанием SiO_2 40% (в расчете на массу), приобретаемый, например, как Dynasil® 40 от фирмы Evonik.

В соответствующем изобретению способе фурфуроловый спирт предпочтительно взаимодействует с одним или многими соединениями формулы (II) в присутствии одного или многих соединений, выбранных из группы, состоящей из триизопротила алюминия, три-*n*-бутилбората, тетра-*n*-бутилортотитаната, тетраизопротилтитаната, тетракис(2-этилгексил)титаната и дибутилоловодилаурата.

В соответствующем изобретению способе вещества применяются в количестве от 1 до 5 моль фурфуролового спирта на 1 моль связанного в соединениях формулы (II) кремния.

В соответствующем изобретению способе применяется общее количество вещества от 0,001 до 0,05 моль соединений из группы, состоящей из алкоголятов элементов из группы, состоящей из B, Al, Sn, Ti и Zr, и элементоорганических соединений элементов из группы, состоящей из B, Al, Sn, Ti и Zr, на 1 моль связанного в соединениях формулы (II) кремния.

В соответствующем изобретению способе особенно предпочтительно

используется количество вещества от 1 до 5 моль фурфуролового спирта на 1 моль связанного в соединениях формулы (II) кремния, и

общее количество вещества от 0,001 до 0,05 моль соединений из группы, состоящей из алкоголятов элементов из группы, состоящей из B, Al, Sn, Ti и Zr, и элементоорганических соединений элементов из группы, состоящей из B, Al, Sn, Ti и Zr, на 1 моль связанного в соединениях формулы (II) кремния, причем предпочтительны соединения из группы, состоящей из триизопротила алюминия, три-*n*-бутилбората, тетра-*n*-бутилортотитаната, тетраизопротилтитаната, тетракис(2-этилгексил)титаната и дибутилоловодилаурата.

При исполнении соответствующего изобретению способа предпочтительно, чтобы образующиеся при взаимодействии фурфуролового спирта с одним или многими соединениями формулы (II) спирты

R²-ОН отгонялись. Дистилляционной отгонкой для удаления образующихся спиртов R²-ОН в значительной мере подавляется реакция, обратная соответствующему изобретению образованию фурфурилсиликатов формулы (I), то есть переэтерификация образованных фурфурилсиликатов формулы (I) до соединений формулы (II).

Согласно изобретению реакция фурфурилового спирта с одним или многими соединениями формулы (II) (причем они предпочтительно выбираются из указанных выше как особенно предпочтительных соединений формулы (II)) особенно предпочтительно проводится в присутствии одного или многих соединений из группы, состоящей из алкоголятов элементов из группы, состоящей из В, Al, Sn, Ti и Zr, и элементоорганических соединений элементов из группы, состоящей из В, Al, Sn, Ti и Zr (причем они предпочтительно выбираются из указанных выше как особенно предпочтительных соединений этой группы), сначала в первой фазе при атмосферном давлении при температурах до 120°C, пока в этих условиях не прекратится отгонка дистиллята, и затем в последующей второй фазе давление снижается до величины в диапазоне от 10 кПа (100 мбар) до 80 кПа (800 мбар), и отгонка продолжается.

Способ получения соответствующей изобретению композиции, которая наряду с определенными в пунктах формулы изобретения компонентами (А), (В), (С) и (D), содержит дополнительные компоненты, включает до или после взаимодействия фурфурилового спирта с одним или многими соединениями формулы (II) следующую стадию:

добавление одного или многих дополнительных компонентов, например, выбранных из группы, состоящей из

(Е) промоторов адгезии,

(F) соединений, содержащих один или многие фенольные циклы,

(G) соединений из группы, состоящей из моноэтиленгликоля, диэтиленгликоля, полиэтиленгликоля и 1,2-пропиленгликоля,

(H) поверхностно-активных веществ.

В отношении предпочтительных промоторов адгезии (Е) и соответственно соединений (F) действительны вышеуказанные разъяснения.

Промоторы адгезии (Е) и поверхностно-активные вещества (H) предпочтительно добавляются после взаимодействия фурфурилового спирта с одним или многими соединениями формулы (II).

Соединения (F) добавляются до или после взаимодействия фурфурилового спирта с одним или многими соединениями формулы (II). Если добавление соединения (F) производится до взаимодействия фурфурилового спирта с одним или многими соединениями формулы (II), то соединение (F) вводится предпочтительно в форме раствора этого соединения в фурфуриловом спирте. Если добавление соединения (F), содержащего один или многие фенольные циклы, производится до взаимодействия фурфурилового спирта с одним или многими соединениями формулы (II), то в соответствующем изобретении способе, наряду с образующимися в результате реакции соединений формулы (II) с фурфуриловым спиртом соединениями формулы (I), также образуются продукты реакций соединений формулы (II) с соединениями (F), содержащими один или многие фенольные циклы.

В определенных случаях способ получения соответствующей изобретению композиции после взаимодействия фурфурилового спирта с одним или многими соединениями формулы (II) включает следующую стадию: добавление дополнительного фурфурилового спирта (В) и/или дополнительного алкилового спирта (С), в частности этанола.

Дополнительный аспект настоящего изобретения относится к применению соединений из группы, состоящей из алкоголятов элементов из группы, состоящей из В, Al, Sn, Ti и Zr, и элементоорганических соединений элементов из группы, состоящей из В, Al, Sn, Ti и Zr, в качестве катализаторов для взаимодействия фурфурилового спирта с соединениями формулы (II), как определено в пунктах формулы изобретения. В отношении предпочтительных соединений из группы, состоящей из алкоголятов элементов из группы, состоящей из В, Al, Sn, Ti и Zr, и элементоорганических соединений элементов из группы, состоящей из В, Al, Sn, Ti и Zr, действительны приведенные выше разъяснения.

Дополнительный аспект настоящего изобретения относится к реакционной смеси, в частности, для образования кислотно-отвержденного связующего материала, включающей

(i) соответствующую изобретению композицию, как описанную в пунктах формулы изобретения, и

(ii) активатор, включающий

(a) одну или многие кислоты из группы, состоящей из сульфоновых кислот и фосфорной кислоты,

(b) необязательно одну или многие кислоты из группы карбоновых кислот,

(c) воду, и

(d) необязательно одно или многие соединения из группы, состоящей из моноэтиленгликоля, диэтиленгликоля, полиэтиленгликоля и 1,2-пропиленгликоля.

Компонент (i) соответствующей изобретению реакционной смеси представляет собой соответствующую изобретению композицию, которая действует как кислотно-отверждаемый связующий материал. Компонент (ii) соответствующей изобретению реакционной смеси, активатор, содержит кислоту, которая вызывает кислотное отверждение кислотно-отверждаемого связующего материала в форме соответствующей изобретению композиции, так что образуется кислотно-отвержденный связующий матери-

ал.

Компонент (i) соответствующей изобретению реакционной смеси предпочтительно выбирается среди указанных выше как предпочтительных соответствующих изобретению композиций.

В компоненте (ii) соответствующей изобретению реакционной смеси предпочтительно

а) сульфоновые кислоты выбираются из группы, состоящей из пара-толуолсульфоновой кислоты, ксилолсульфоновой кислоты, бензолсульфоновой кислоты, метансульфоновой кислоты и фенолсульфоновой кислоты, и/или

б) карбоновые кислоты выбираются из группы, состоящей из бензойной кислоты, молочной кислоты, лимонной кислоты, фталевой кислоты, 2,4-дигидроксibenзойной кислоты и салициловой кислоты.

Не исключается, что компонент (ii), кроме вышеуказанных компонентов, также содержит серную кислоту.

Концентрация связанной в компоненте (ii) серы предпочтительно составляет 12% или менее, в расчете на общую массу компонента (ii). Уменьшенное содержание серы в активаторе является благоприятным по соображениям сокращения вредных для окружающей среды и здоровья выбросов.

В одном особенно предпочтительном варианте исполнения соответствующая изобретению реакционная смесь дополнительно включает

(iii) один или многие огнестойкие зернистые материалы, предпочтительно в количестве 80% или более, предпочтительно 95% или более, в расчете на общую массу компонентов (i), (ii) и (iii) реакционной смеси.

Такая предпочтительная реакционная смесь представляет собой, например, смесь формовочного материала для изготовления изделий, выбранных из группы, состоящей из питателей, литейных стержней и литейных форм. Компонент (iii) при этом представляет собой базовый формовочный материал. Подходящие базовые формовочные материалы известны специалисту. В качестве базового формовочного материала часто применяется промытый просеянный кварцевый песок, но также другие формовочные материалы, например, такие как цирконовый песок, хромитовый песок, шамоты, оливиновый песок, содержащие полевой шпат пески и андалузитовые пески. Часто используются регенерированные базовые формовочные материалы (горелые земли), которые были возвращены в результате обработки уже использованных литейных форм и, соответственно, стержней. Соответствующие способы известны специалисту.

Неожиданно оказалось, что для кислотного отверждения соответствующих изобретению смесей формовочных материалов, по сравнению со смесями формовочных материалов с традиционными кислотнo-отверждаемыми связующими материалами, могут применяться меньшие количества активатора, а также активаторы с более низким содержанием кислот и, соответственно, с менее коррозионно-агрессивными кислотами (например, пара-толуолсульфоновой кислотой вместо серной кислоты), без ухудшения прочности связанного кислотнo-отвержденным связующим материалом формованного изделия. Поскольку обычно применяемые в активаторах кислоты (например, серная кислота, пара-толуолсульфоновая кислота) содержат серу, благодаря меньшему содержанию кислоты в активаторах и, соответственно, меньшему количеству активатора, сокращается поступление серы в формовочную смесь. Сниженное содержание серы в формовочной смеси является благоприятным с позиции вредных для окружающей среды и здоровья выбросов. Дополнительное преимущество состоит в том, что снижением содержания серы в соответствующей изобретению формовочной смеси предотвращается обогащение серой ("насыщение серой") при циклической регенерации использованного базового формовочного материала (горелой земли) из использованных литейных форм и, соответственно, стержней. Увеличенное содержание серы в базовом формовочном материале и соответственно в формовочной смеси повышает риск дефектов литья, например таких как вырождение графитовых включений.

Дополнительный аспект настоящего изобретения относится к набору, в частности для образования кислотнo-отвержденного связующего материала, включающему

(i) соответствующую изобретению композицию, как описанную в пунктах формулы изобретения,

(ii) активатор, как описанный выше,

причем в наборе компоненты (i) и (ii) размещены так, что ни одна составная часть компонента (i) не может реагировать с составной частью компонента (ii).

Компонент (i) соответствующего изобретению набора представляет собой соответствующую изобретению композицию, которая действует как кислотнo-отверждаемый связующий материал. Компонент (ii) соответствующего изобретению набора, активатор, содержит кислоту, которая вызывает кислотное отверждение кислотнo-отверждаемого связующего материала в форме соответствующей изобретению композиции, так что образуется кислотнo-отвержденный связующий материал.

Компонент (i) соответствующего изобретению набора предпочтительно выбирается из указанных выше как предпочтительных соответствующих изобретению композиций. Компонент (ii) соответствующего изобретению набора предпочтительно выбирается из указанных выше как предпочтительных активаторов.

Внутри соответствующего изобретению набора исключается реакционный контакт составных частей компонента (i) с составными частями компонента (и/или, например, для чего компонент (i), с одной стороны, а также компонент (ii), с другой стороны, в каждом случае размещаются в отдельном контейне-

ре, или для чего компонент (i), с одной стороны, а также компонент (ii), с другой стороны, в каждом случае размещаются в отдельной камере одного контейнера.

При объединении обоих компонентов (i) и (ii) соответствующего изобретению набора образуется соответствующая изобретению реакционная смесь, как описанная выше. Объединение обоих компонентов (i) и (ii) предпочтительно выполняется в присутствии (iii) одного или многих огнестойких зернистых материалов, предпочтительно в количестве 80% или более, предпочтительно 95% или более, в расчете на общую массу компонентов (i), (ii) и (iii) реакционной смеси, так что образуется соответствующая изобретению формовочная смесь, как описано выше.

Компонент (i) соответствующей изобретению реакционной смеси предпочтительно выбирается среди указанных выше как предпочтительных соответствующих изобретению композиций. Компонент (ii) соответствующей изобретению реакционной смеси предпочтительно выбирается из указанных выше как предпочтительных активаторов.

Дополнительный аспект настоящего изобретения относится к способу получения изделий из группы, состоящей из питателей, литейных стержней и литейных форм, включающему получение смеси формовочных материалов, включающей

- (i) соответствующую изобретению композицию, как описанную в пунктах формулы изобретения,
 - (ii) активатор, как описанный выше,
 - (iii) один или многие огнестойкие зернистые материалы;
- формование смеси формовочных материалов;
отверждение композиции (i) действием активатора (ii).

Способ формования смеси формовочных материалов для получения изделий из группы, состоящей из питателей, литейных стержней и литейных форм, известен специалисту.

Отверждение композиции (i) действием активатора (ii) в сформованной смеси формовочных материалов предпочтительно производится согласно способу из группы, состоящей из безобжигового способа,

- способа с использованием горячих стержневых ящиков "warmbox",
- способа с использованием горячих стержневых ящиков "hot-box".

Отверждение фурановых смол (содержащих фурфуроловый спирт связующих материалов) способом "hot-box", способом "warmbox" и, соответственно, безобжиговым способом известно специалисту.

При способе "warmbox" отверждение связующего материала производится при температурах в диапазоне от 150 до 200°C посредством содержащих органические сульфоновые кислоты (например, паратолуолсульфоновую кислоту, фенолсульфоновую кислоту, и др.) активаторов. В способе "warmbox" высокие прочности могут достигаться при относительно низких температурах и небольших количествах связующего материала.

В безобжиговом способе отверждение связующего материала производится без подведения тепла в результате добавления содержащего органическую сульфоновую кислоту в смеси с серной кислотой активатора, и протекает относительно медленно.

Дополнительный аспект настоящего изобретения относится к применению соответствующей изобретению композиции в качестве кислотно-отверждаемого связующего материала

для формовочной смеси для получения изделий, выбранных из группы, состоящей из питателей, литейных стержней и литейных форм,

в способе 3D-печати (трехмерной печати),

для мастики или уплотнительной массы для применения в строительной промышленности, предпочтительно в строительстве для защиты от воздействия кислот.

Получение изделий, выбранных из группы, состоящей из питателей, литейных стержней и литейных форм, с использованием соответствующей изобретению композиции в качестве кислотно-отверждаемого связующего материала выполняется соответствующим изобретению способом, как описано выше.

В способе 3D-печати из соответствующей изобретению формовочной смеси (как описанной выше) формованное изделие формируется посредством трехмерной печати. Соответствующие технологии известны специалисту.

Мастики и соответственно уплотнительные массы для применения в строительстве для защиты от воздействия кислот (также называемые кислотостойкими замазками) служат для укладки и расшивки силикатно-керамических и углеродно-керамических камней, плиток и фасонных деталей, которые в качестве защитной облицовки на полах, в водостоках, каналах, резервуарах и т.д. защищают их от агрессивного воздействия кислот (за исключением плавиковой кислоты). Кислотостойкие замазки содержат наполнитель замазки, а также связующий материал и активатор, чтобы вызывать отверждение связующего материала. При применении соответствующей изобретению композиции в качестве связующего материала для кислотостойкой замазки ее отверждение производится действием содержащего кислоту активатора.

Далее изобретение подробнее разъясняется посредством примеров.

Примеры

1. Получение соответствующих изобретению композиций взаимодействием фурфуроливого спирта с соединением формулы (II).

1.1 Тетраэтилортосиликат в качестве соединения формулы (II).

Продукт P1.

В реакционный сосуд, оснащенный обратным холодильником, термометром и мешалкой, помещают 150 г фурфуроливого спирта (FA), 100 г тетраэтилортосиликата (TEOS) и 2 г тетрабутилтитаната. К началу реакции соотношение количеств веществ $n(\text{FA}):n(\text{связанного в TEOS Si})$ составляет 3,2:1,0. Смесь нагревают при перемешивании в течение 8 мин до 109°C, пока не начинается кипение. Температуру непрерывно повышают в течение 45 мин до 120°C, и в целом отгоняют 48 мл летучих компонентов. Затем нагревание прекращают, и давление осторожно снижают до 700 мбар (70 кПа). При этом температура кратковременно снижается до около 97°C. Теперь давление дополнительно снижают до около 400 мбар (40 кПа), и одновременно температуру непрерывно повышают в течение 25 мин до 120°C, чтобы дополнительно отогнать летучие компоненты (около 32 мл). Полученный продукт имеет коричневатый цвет и является прозрачным и просвечивающим. Выход нелетучего продукта (после отгонки летучих компонентов) составляет около 70%, в расчете на общую массу загруженных фурфуроливого спирта, тетраэтилортосиликата и тетрабутилтитаната.

Продукт P2.

В реакционный сосуд, оснащенный обратным холодильником, термометром и мешалкой, помещают 150 г фурфуроливого спирта (FA), 100 г тетраэтилортосиликата (TEOS) и 3 г тетрабутилтитаната. К началу реакции соотношение количеств веществ $n(\text{FA}):n(\text{связанного в TEOS Si})$ составляло 3,2:1,0. Смесь нагревают при перемешивании в течение 2 мин до 37°C, и давление снижают до 400 мбар (40 кПа), чтобы отогнать летучие компоненты. Теперь давление дополнительно снижают до около 350 мбар (35 кПа), и одновременно температуру непрерывно повышают в течение 45 мин до 110°C, чтобы дополнительно отогнать летучие компоненты (около 76 мл). Полученный продукт имеет коричневатый цвет и является прозрачным и просвечивающим. Выход нелетучего продукта (после отгонки летучих компонентов) составляет около 76%, в расчете на общую массу загруженных фурфуроливого спирта, тетраэтилортосиликата и тетрабутилтитаната.

Продукт P3.

В реакционный сосуд, оснащенный обратным холодильником, термометром и мешалкой, помещают 800 г фурфуроливого спирта (FA), 800 г тетраэтилортосиликата (TEOS) и 4 г тетрабутилтитаната. К началу реакции соотношение количеств веществ $n(\text{FA}):n(\text{связанного в TEOS Si})$ составляло 2,1:1,0. Смесь нагревают при перемешивании в течение 20 мин до 100°C, и в течение последующих 80 мин непрерывно нагревают до 120°C. При этом отгоняются 246 г летучих компонентов. Затем нагревание прекращают, и давление осторожно снижают до 210 мбар (21 кПа). При этом температура снижается до около 85°C. Теперь давление непрерывно поддерживают при 210 мбар (21 кПа), и одновременно температуру непрерывно повышают в течение 60 мин до 120°C, чтобы дополнительно отогнать летучие компоненты. Полученный продукт имеет коричневатый цвет и является прозрачным и просвечивающим. Выход нелетучего продукта (после отгонки летучих компонентов) составляет около 76%, в расчете на общую массу загруженных фурфуроливого спирта, тетраэтилортосиликата и тетрабутилтитаната.

1.2 Этилполисиликат в качестве соединения формулы (II).

Продукт P4.

В реакционный сосуд, оснащенный обратным холодильником, термометром и мешалкой, помещают 800 г фурфуроливого спирта (FA), 800 г этилполисиликата (EPS) с расчетным содержанием SiO₂ 40% (приобретенным как Dynasil® 40 в фирме Evonik), и 4 г тетрабутилтитаната. К началу реакции соотношение количеств веществ $n(\text{FA}):n(\text{связанного в EPS Si})$ составляет 1,53:1,0. Смесь нагревают при перемешивании в течение 15 мин до 103°C, пока не начинается кипение. Температуру непрерывно повышают до 120°C в течение 50 мин, и отгоняют в целом 236 г летучих компонентов. Затем нагревание прекращают, и давление осторожно снижают до 210 мбар (21 кПа). При этом температура снижается до около 85°C. Теперь давление непрерывно поддерживают при 210 мбар (21 кПа), и одновременно температуру непрерывно повышают в течение 50 мин до 120°C, чтобы дополнительно отогнать летучие компоненты. Полученный продукт имеет коричневатый цвет и является прозрачным и просвечивающим. Выход нелетучего продукта (после отгонки летучих компонентов) составляет около 77%, в расчете на общую массу загруженных фурфуроливого спирта, этилполисиликата и тетрабутилтитаната.

Продукт P5.

В реакционный сосуд, оснащенный обратным холодильником, термометром и мешалкой, помещают 150 г 30%-ного раствора фенол-формальдегидного новолака (компонент (F), как описанный выше) в фурфуроливого спирте (FA), 150 г этилполисиликата (EPS) с расчетным содержанием SiO₂ 40% (приобретенным как Dynasil® 40 в фирме Evonik), и 3 г дибутилоловолаурата (DBTL). К началу реакции соотношение количеств веществ $n(\text{FA}):n(\text{связанного в EPS Si})$ составляет 1,53:1,0. Смесь нагревают при перемешивании в течение 15 мин до 127°C, в течение последующих 45 мин непрерывно до 140°C, и затем

температуру непрерывно поддерживают при 140°C. При этом отгоняются 60 мл летучих компонентов. Полученный продукт имеет красновато-коричневый цвет и является прозрачным и просвечивающим. Выход нелетучего продукта (после отгонки летучих компонентов) составляет около 83%, в расчете на общую массу загруженных фенол-формальдегидного новолака, фурфуролилового спирта, этилполисилоксана и дибутилоловолаурата.

1.3 Добавление дополнительных компонентов.

Продукт P6.

96,1 часть полученного, как описано выше, продукта P1 смешали с 3,5 частями этанола и 0,4 частью пригодного в качестве промотора адгезии (компонент (E), как определено выше) аминосилана (приобретенного как Dynasylan 1505 в фирме Evonik).

Продукт P7.

73,7 части полученного, как описано выше, продукта P1 смешали с 22,4 частями раствора бисфенола А (компонент (F), как определено выше) в фурфуролиловом спирте (причем раствор содержит 4,48 части бисфенола А), 3,5 частями этанола, а также с 0,4 частью пригодного в качестве промотора адгезии (компонент (E), как определено выше) аминосилана (приобретенного как Dynasylan 1505 в фирме Evonik).

Продукт P8.

96,1 часть полученного, как описано выше, Продукта P2 смешали с 3,5 частями этанола и 0,4 частью пригодного в качестве промотора адгезии (компонент (E), как определено выше) аминосилана (приобретенного как Dynasylan 1505 в фирме Evonik).

Продукты от P9 до P14.

Дополнительные соответствующие изобретению продукты P9-P14 были получены добавлением приведенных в табл. 1 количеств дополнительных компонентов к указанному в табл. 1 количеству продукта P1, полученного, как описано выше.

Таблица 1

	P9	P10	P11	P12	P13	P14
Фурфуролиловый спирт		8,80	9,30	9,30	9,30	9,30
Продукт P1	99,50	87,20	84,40	83,40	83,40	83,40
Бисфенол А			2,30	2,30	2,30	2,30
Этанол		3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
Аминосилан	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Поверхностно-активное вещество 1				1,00		
Поверхностно-активное вещество 2					1,00	
Поверхностно-активное вещество 3						1,00

2. Не соответствующие изобретению сравнительные продукты.

Сравнительный продукт V1.

Исследованный с целью сравнения, не соответствующий изобретению сравнительный продукт V1 имеет, в расчете на его общую массу, следующий состав (табл. 2).

Таблица 2

Смола холодного отверждения Kaltharz A (состав смотри ниже)	56,0 вес.%
Мономерный фурфуролиловый спирт	41,3 вес.%
Вода	2,5 вес.%
Аминосилан	0,2 вес.%

Сравнительный продукт V1 был получен так, что указанные в табл. 2 компоненты были помещены в реактор и перемешивались в течение 15 мин.

Для получения смолы холодного отверждения Kaltharz A в реактор помещают 489,9 кг фурфуролилового спирта, 63,0 кг мочевины, 158,8 кг 91%-ного параформальдегида, 35,6 кг воды и 49,5 кг этанола, и интенсивно перемешивают. Затем добавляют 4,8 кг 85%-ной муравьиной кислоты, и полученную смесь нагревают до 90°C. Через примерно 30-минутные временные интервалы порциями добавляют дополнительные 62,9 кг мочевины при 90°C. Затем эту реакционную смесь слегка охлаждают и добавляют 113,1 кг фурфуролилового спирта. После дополнительного охлаждения до 50°C после этого регулируют

величину рН в диапазоне от 8,1 до 8,8 добавлением 25%-ного раствора аммиака в воде. Во время всего исполнения способа содержимое реактора перемешивают. Полученный таким образом продукт здесь называется Kaltharz A. Kaltharz A имеет следующие химические и физические свойства (табл. 3):

Таблица 3

Содержание воды (определено титрованием по Карлу Фишеру)	13,5 вес. %
Общее содержание азота (определено элементным анализом)	6,2 вес. %
Содержание формальдегида (определено титрованием по KCN-способу)	0,1 вес. %
Вязкость при 20°C (определено с использованием ротационного вискозиметра)	95 мПа*сек

Сравнительный продукт V2.

Исследованный с целью сравнения, не соответствующий изобретению сравнительный продукт V2 имеет, в расчете на его общую массу, следующий состав (табл. 4).

Таблица 4

1	Фурфуроловый спирт	82,38 вес. %
2	Бисфенол А	13,0 вес. %
3	Резорцин	3,0 вес. %
4	49%-ный раствор формальдегида в воде	1,0 вес. %
5	Поверхностно-активное вещество	0,12 вес. %
6	Аминосилан	0,5 вес. %

Сравнительный продукт V2 был получен так, что компоненты 1-4 были помещены в реактор при перемешивании и перемешивались в течение 30 мин. В заключение были введены компоненты 5 и 6, и полученная смесь перемешивалась в течение дополнительных 15 мин.

3. Химическая характеристика.

Данные о химическом составе соответствующих изобретению продуктов P1-P5, а также сравнительных продуктов V1 и V2 обобщены в табл. 5.

Таблица 5

	Свободный фурфуроловый спирт [%]	Свободный формальдегид [%]	Свободный резорцин [%]	Свободный бисфенол А [%]	Содержание воды [%]	Свободный этанол [%]	Содержание азота [%]	Остаток после прокаливания, 1 час/900°C [%]	Содержание титана или олова [%]
P1	9,6	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	0,0	16,0	0,16 Ti
P2	22,9	0,0	0,0	0,0	0,0	n.b	0,0	15,0	0,22 Ti
P3	7,1	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	0,0	26,5	0,18 Ti
P4	4,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	10,0	0,05 Ti
P5	13,3	0,0	0,0	0,0	0,0	n.b.	0,0	n.b	0,22 Sn
V1	65,0	0,10	0,0	0,0	10,0	3,0	3,5	<0,1	0,0
V2	79,3	0,10	2,3	13,6	0,60	n.n.	n.n.	<0,1	0,0

В табл. 5 данные о концентрациях для соответствующих изобретению продуктов P1-P5 относятся к свободному фурфуроловому спирту (компонент (B)) и этанолу (компонент (C)) в расчете на общую массу нелетучего продукта, полученного, как описано выше в пункте 1.1 и соответственно 1.2, после отгонки летучих компонентов.

Содержание титана и соответственно олова в продуктах P1-P5 было рассчитано на основе введенного количества тетрабутилтитаната и соответственно дибутилоловолаурата, при по меньшей мере приблизительно соответствующем допущении, что при отгонке летучих компонентов тетрабутилтитанат и соответственно дибутилоловодилаурат практически не удалялись из реакционной системы.

В сравнительных продуктах V1 и V2 все данные о концентрациях в табл. 5 относятся к общей массе сравнительных продуктов V1 и V2, полученных, как описано выше в пункте 2, смешением перечисленных в табл. 2 и соответственно табл. 4 компонентов.

В табл. 5 "0,0" означает, что соответственный компонент не присутствовал, "n.n" означает "необнаруживаемый" и "n.b" означает "не определено", то есть в отношении данного компонента анализ не проводился.

Концентрации фурфуроилового спирта, резорцина, бисфенола А и этанола были определены посредством газовой хроматографии, содержание воды определено титрованием по Карлу Фишеру, содержание свободного формальдегида определено титрованием KCN-способом. Содержание азота было определено элементным анализом.

Соответствующие изобретению композиции (продукты P1-P5) отличаются от обычных кислотно-отверждаемых связующих материалов (сравнительных продуктов V1 и V2) значительно более низким содержанием свободного фурфуроилового спирта, и они не содержат ни азот, ни свободный формальдегид.

Для соответствующих изобретению продуктов P1-P4, а также для сравнительных продуктов V1 и V2, было определено количество остатка после прокаливания. Для этого образец был предварительно подвергнут озолению окислительным сожжением, и затем в фарфоровом тигле прокален до постоянной массы, однако в течение по меньшей мере 1 ч, при 900°C. Поскольку при прокаливании летучие компоненты по большей части имеют органическую природу, остаток после прокаливания представляет меру содержания таких компонентов, которые при озолении образуют нелетучие неорганические соединения. В отношении соответствующих изобретению композиций остаток после прокаливания по существу содержит образованный термическим разложением соединений формулы (I) диоксид кремния.

Тем самым соответствующие изобретению продукты P1-P4 образуют остаток после прокаливания, который в количественном отношении приблизительно соответствует содержанию связанного диоксида кремния в содержащих кремний соединениях формулы (I). Образование относительно большого количества остатка после прокаливания для соответствующих изобретению продуктов P1-P3 (полученных с тетраэтилортосиликатом в качестве соединения формулы (II), смотри выше) является показателем того, что в этих продуктах имеются реакционные продукты (соединения формулы (I)), образованные взаимодействием фурфуроилового спирта с тетраэтилортосиликатом (соединением формулы (II)). То есть речь идет не о просто смесях фурфуроилового спирта и тетраэтилортосиликата, в каковом случае тетраэтилортосиликат практически без остатка улетучился бы в условиях определения остатка после прокаливания.

Сравнительные продукты V1 и V2 образовывали очень малый остаток после прокаливания, так как они по существу состоят из органических компонентов.

Для дополнительного разъяснения структуры образованных взаимодействием фурфуроилового спирта с тетраэтилортосиликатом реакционных продуктов соответствующие изобретению Продукты P1 и P3 были проанализированы с помощью гель-проникающей хроматографии (GPC). Параллельно этому методом GPC были проанализированы не соответствующие изобретению сравнительные продукты V1 и V2. Хроматограммы всех исследованных продуктов представлены на чертеже. На нем соответствуют:

кривая 1: GPC сравнительного продукта V1;

кривая 2: GPC соответствующего изобретению продукта P1;

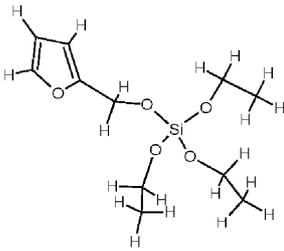
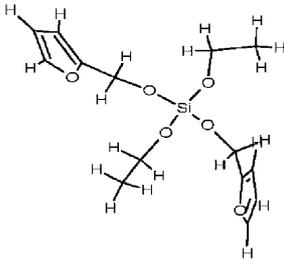
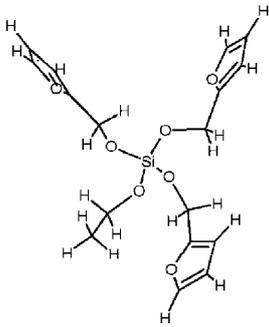
кривая 3: GPC соответствующего изобретению продукта P3;

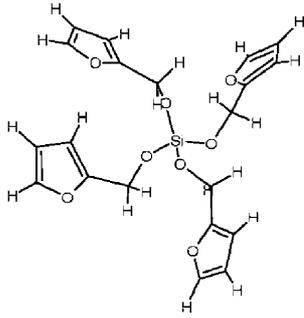
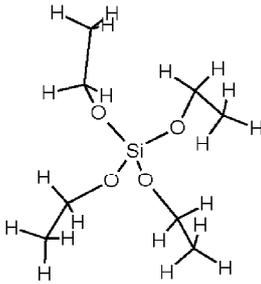
кривая 4: GPC Сравнительного продукта V2.

В табл. 6 перечислены некоторые существенные пики на хроматограммах, а также их отнесение к определенным компонентам исследованных продуктов.

Таблица 6

Пик №	Содержание пика на кривой	Mr (молекулярная масса в г/моль при вершине пика)	Приписываемая структура; предполагаемая структурная единица отмечена (*)
1	1-4	99,3	фурфуроильный спирт (молекулярная масса 98,1 г/моль)
2	4	145	резорцин (молекулярная масса 110,111 г/моль)
3	1-4	155,3	
4	4	214,8	бисфенол А (молекулярная масса 228,286 г/моль)

5	2,3 (плечо)	268,0	 <p>продукт переэтерификации по одному положению молекулярная формула=$C_{11}H_{20}O_5Si$ молекулярная масса=260,359 *</p>
5.1	2 3	313,3-313,8	 <p>продукт переэтерификации по двум положениям молекулярная формула=$C_{14}H_{20}O_6Si$ молекулярная масса=312,391 *</p>
5.2	2,3	347,7-351,0	 <p>продукт переэтерификации по трем положениям молекулярная формула=$C_{17}H_{20}O_7Si$ молекулярная масса=364,422 *</p>

5.3	2,3	384,4-388,4	 <p>продукт переэтерификации по четырем положениям молекулярная формула=$C_{20}H_{20}O_8Si$ молекулярная масса=$416,454^*$</p>
6	2,3	588-598	
7	2,3	776	
8	3	945	
9	3	1100	
	нет		<p>Тетраэтилортосиликат</p>  <p>молекулярная формула=$C_8H_{20}O_4Si$ молекулярная масса=$208,327$</p>

Все GPC-кривые содержат один приписываемый фурфуриловому спирту пик, поэтому все исследованные продукты содержат мономерный фурфуриловый спирт. Кривая 4 имеет приписываемые резорцину и, соответственно, бисфенолу А GPC-пики, так как сравнительный продукт V2 содержит эти компоненты. И только кривые 2 и 3 (соответствующие изобретению продукты P1 и P3) имеют пики, которые могут быть отнесены к смешанным фурфурил-этиловым сложным эфирам (с 1, 2 и, соответственно, 3 фурфурильными остатками) ортокремниевой кислоты и, соответственно, фурфурилтетрасиликату (соединениям формулы (I)). Относящийся к тетраэтилортосиликату (молекулярная масса 208,327 г/моль) пик на кривой 2 неразличим, хотя продукт P1 был получен взаимодействием тетраэтилортосиликата с фурфуриловым спиртом. Это представляет собой дополнительный показатель того, что фурфуриловый спирт прореагировал с тетраэтилортосиликатом (соединением формулы (II)) с образованием соединений формулы (I).

4. Физическая характеристика.

Некоторые физические параметры соответствующих изобретению продуктов P1-P5, а также сравнительных продуктов V1 и V2, обобщены в табл. 7.

Таблица 7

	Плотность при 20°C [г/см ³]	Показатель преломления n ^D ₂₀	Вязкость при 20°C (ротационный эксперимент) [мПа*сек]	Поверхностное натяжение по Вильгельми при 20°C [мН/м]
P1	1,182	1,487	11	35,4
P3	1,231	1,479	42	n.b.
P4	1,133	1,465	9	n.b.
P5	n.b.	n.b.	940	n.b.
V1	1,160	1,485	20	n.b.
V2	1,137	1,501	12	40,5

В табл. 7 "n.b." означает "не определено", то есть измерение соответствующего параметра не проводилось.

Соответствующие изобретению продукты P1, P3 и P4, несмотря на значительно сниженное содержание в них мономерного фурфуролового спирта, имеют вязкость такого же порядка величины, как и у Сравнительных продуктов V1 и V2, и поэтому пригодны для применения в качестве связующих материалов в безобжиговом способе. Продукт P5 пригоден для использования в качестве связующего материала в способах "warmbox" или "hot-box".

Что касается других параметров, соответствующие изобретению продукты существенно не отличаются от сравнительных продуктов.

5. Применение в качестве кислотно-отверждаемого связующего материала в безобжиговом способе.

Из смесей формовочных материалов, включающих кварцевый песок Quarzsand H32 (приобретенный в фирме Quarzwerke GmbH, D-50207, Фрехен) в качестве базового формовочного материала, сравнительного продукта V1 и соответственно соответствующих изобретению продуктов P6-P8 в качестве кислотно-отверждаемого связующего материала и активатора S1 и соответственно S2, были изготовлены испытательные образцы в форме работающего на изгиб стержня. Используемые для отверждения активаторы S1 соответственно S2 имели приведенный в табл. 8 состав (в расчете на каждые 100 весовых частей активатора).

Таблица 8

Активатор	пара-Толуолсульфо- новая кислота	Серная кислота	Моноэтиленгликоль	Вода
S1	65,0	1,0	0	34,0
S2	48,2	0,8	23,0	28,0

Составы отдельных смесей формовочных материалов можно выяснить из табл. 9. Отверждение выполнялось безобжиговым способом. Были определены характеристики обрабатываемости смесей формовочных материалов, а также прочность полученного испытательного образца при изгибе к различным моментам времени после отверждения (прикладное техническое исследование). Результаты прикладного технического исследования обобщены в табл. 9. В ней GT-данные соответствуют весовым долям песка, связующего материала и активатора в данной смеси формовочных материалов.

Определение продолжительности обработки проводилось согласно инструкции P 72 "Bindemittelprüfung Prüfung von kalthärtenden, kunstharzgebundenen feuchten Formstoffen mit Härterzusatz" ("Испытание связующих материалов связанных синтетическими смолами сырых формовочных масс холодного отверждения с отвердителем") от VDG (Verein Deutscher Gießereifachleute, общество немецких литейщиков) с использованием испытательного стержня из кислотостойкой стали с диаметром около 6 мм и весом 12 г, который на одном конце имел коническое сужение, и вершина конуса имела форму полусферы с диаметром 2 мм. Испытание на испытательном образце повторялось в каждом случае с интервалами в 30 с до тех пор, пока осторожное насаживание на испытательный образец острия испытательного штифта больше не оставляло более глубокого отпечатка на литейном стержне, чем его радиус (около 1 мм). Промежуток времени (в мин) между добавлением смолы и моментом времени, в который осторожное насаживание на испытательный образец острия испытательного штифта больше не оставляло более глубокого отпечатка на литейном стержне, чем его радиус, представляет продолжительность обработки испытываемой смеси. Определение времени отверждения проводится аналогично определению продолжительности обработки, причем испытательный стержень утяжелен до 100 г.

Таблица 9

ПРИКЛАДНОЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ					Комнатная температура: 21°C		Относительная влажность воздуха: 45%		
					Температура песка: 21°C				
Опыт №	Связующий материал	Активатор GT	Продолжительность обработки	Время отверждения	Прочности при изгибе в Н/см ² к различным моментам времени после отверждения				
					1 час	2 часа	4 часа	24 часа	
	GT на каждые 100 песка Н32	GT песка Н32	Н32	минутах	минутах				
1	V1 1,00	S1 0,50	13	19	195	390	435	475	
2	V1 1,00	S1 0,25	35	45	65	190	215	305	
3	V1 1,00	S2 0,50	42	58	0	30	180	365	
4	V1 1,00	S2 0,25	55	70	0	10	50	250	
5	P6 1,00	S2 0,25	6	8	110	170	200	260	
6	P7 1,00	S2 0,25	7	11	160	210	255	315	
7	P7 1,00	S1 1:1 в этаноле 0,25 (включая этанол)	12	18	95	175	215	260	
8	P8 1,00	S2 0,25	8	12	95	220	235	255	

Смеси формовочных материалов с соответствующими изобретению Продуктами Р6-Р8 в качестве связующих материалов при одинаковом количестве и составе активатора имеют явно более короткие продолжительности отверждения, чем показатели Сравнительного продукта V1 в качестве связующего материала (сравнение в опытах 4, 5, 6 и 8). Высокая реакционная способность соответствующих изобретению композиций связующих материалов обеспечивает возможность сокращения количества вводимого в соответствующие изобретению смеси формовочных материалов активатора и применения активаторов с меньшим содержанием кислоты и, соответственно, с менее коррозионно-агрессивными кислотами (например, пара-толуолсульфоновой кислоты вместе серной кислоты), и тем не менее получения испытательного образца с приемлемой прочностью. В случае необходимости продолжительность обработки смеси формовочных материалов может быть увеличена разбавлением активатора (см. опыт 7).

Полученные из смесей формовочных материалов, включающих кварцевый песок Н32 (приобретенный в фирме Quarzwerke GmbH, D-50207, Фрехен) в качестве базового формовочного материала, со Сравнительным продуктом V1 и соответствующим изобретению Продуктом Р7 в качестве связующего материала и активаторами S1 и соответственно, S2, испытательные образцы (изгибаемые стержни) после прикладного технического исследования были подвергнуты пиролизу при 900°C. Пиролизные газы были исследованы в отношении концентрации (в мг/кг формовочной смеси) определенных имеющих отноше-

ние к выбросам ключевых компонентов. Составы соответствующих смесей формовочных материалов, результаты прикладного технического исследования испытательных образцов и концентрации определенных имеющих отношение к выбросам ключевых компонентов в образованных при пиролизе испытательного образца пиролизного газа перечислены в табл. 10.

В смесях формовочных материалов с соответствующим изобретению продуктом P7 в качестве связующего материала благодаря содержащемуся в нем кремнию при такой же массе связующего материала, как в смеси формовочных материалов со сравнительным продуктом V1 в качестве связующего материала, снижено содержание углерода, вводимого со связующим материалом, так что при сгорании связующего материала выделяется меньшее количество органических выбросов.

Выбросы бензола и толуола явно сокращаются, когда вместо активатора S1 используется имеющий меньшее содержание пара-толуолсульфоновой кислоты активатор S2. Но с активатором S2 приемлемые прочности получаются только с испытательным образцом из смесей формовочных материалов с соответствующим изобретению связующим материалом. Тем самым при применении соответствующего изобретению связующего материала благодаря возможности, без ущерба прочности при изгибе формованного изделия, применения активаторов с уменьшенным содержанием пара-толуолсульфоновой кислоты, можно достигать сокращения выбросов бензола и толуола.

Таблица 10

Состав смеси формовочных материалов					
Связующий материал		V1	V1	P7	P7
GT на 100 GT песка H 32		1	1	1	1
Активатор		S1	S2	S1	S2
GT на 100 GT песка H 32		0,5	0,5	0,5	0,5
Прикладное техническое исследование					
Комнатная температура	°C	22,5	22,6	22,7	22,7
Температура песка	°C	21,3	21,3	21,3	21,3
Относительная влажность воздуха	%	26	26	26	51
Продолжительность обработки	минут	15	68	3	7
Время отверждения 100 г	минут	23	115	4	13
Прочность при изгибе через 1 час	H/см ²	110	0	170	90
Прочность при изгибе через 2 часа	H/см ²	230	0	230	200
Прочность при изгибе через 4 часа	H/см ²	260	40	250	250
Прочность при изгибе через 24 часа	H/см ²	220	210	220	265
Выбросы при пиролизе					
Бензол	мг/кг	204,5	76,5	177,5	85
Толуол	мг/кг	11	1,5	6	1,5
о-/м-/п-ксилол	мг/кг	1	2	1	1
Мезитилоксид	мг/кг	2,9	1,9	0,3	0,6
Стирол	мг/кг	3,5	3,85	1,95	1,65
Изофорон	мг/кг	6,85	5	2,65	1,95
N-метиланилин	мг/кг	2,95	0,65	0,2	0,2
Нафталин	мг/кг	20,35	19,75	11,45	8,95
п-Толуидин	мг/кг	0	0,8	0	0
о-Крезол	мг/кг	2,3	2,25	1,5	0,4
Фенол	мг/кг	0,25	0,55	0,25	0,6
м-Крезол	мг/кг	0	0	0,3	0
3,5-Диметилфенол	мг/кг	1,6	0,85	0	0
3-Метил-1H-инданол	мг/кг	0	0	0	0

6. Дополнительные прикладные технические исследования.

Дополнительные прикладные технические исследования служат для получения основополагающих знаний относительно пригодности смесей формовочных материалов с соответствующим изобретению связующим материалом для изготовления формованных изделий посредством 3D-печати (какая, например, применяется при быстром макетировании). В отличие от описанных в пункте 5 прикладных технических исследований, здесь был использован базовый формовочный материал с существенно более тонкой зернистостью (песок GS 14), как это требуется для 3D-печати. Кроме того, некоторые из исследованных смесей формовочных материалов содержали соответствующие связующие материалы с добавлением поверхностно-активных веществ (компоненты (Н)). К связующим материалам для обрабатываемых способом 3D-печати смесей формовочных материалов добавляются обычные поверхностно-активные вещества, чтобы отрегулировать надлежащее поверхностное натяжение.

Из смесей формовочных материалов, включающих в каждом случае 100 весовых частей песка GS 14 (приобретенного в фирме Strobel Quarzsand GmbH, Фрайунг) в качестве базового формовочного материала, 1 весовую часть связующего материала, выбранного из группы, состоящей из сравнительных продуктов V1 и V2 и соответствующих изобретению продуктов P9-P14 и 0,3 весовой части активатора из группы активаторов S1-S4, были изготовлены испытательные образцы в форме испытываемого на изгиб стержня. Используемые для отверждения активаторы S1-S4 имели приведенные в табл. 11 составы (в расчете на каждые 100 весовых частей активатора).

Таблица 11

Активатор	пара-Толуолсульфо- новая кислота	Серная кислота	Моноэтиленгликоль	Вода
S1	65,0	1,0	0	34,0
S2	48,2	0,8	23,0	28,0
S3	63,0	3,0	0	34,0
S4	57,9	0,9	7,0	34,2

Составы отдельных смесей формовочных материалов можно выяснить из табл. 12. Отверждение выполнялось безобжиговым способом. Были определены характеристики обрабатываемости смесей формовочных материалов, а также прочность полученного испытательного образца при изгибе к различным моментам времени после отверждения (прикладное техническое исследование). Результаты прикладного технического исследования обобщены в табл. 12. В ней GT-данные соответствуют весовым долям песка, связующего материала и активатора в данной смеси формовочных материалов.

Таблица 12

ПРИКЛАДНОЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ					Комнатная температура: 21°C	Относительная влажность воздуха: 43%		
Опыт №	Связующий материал	Активатор	Продолжительность обработки в минутах	Время отверждения в минутах	Прочности при изгибе в Н/см ² к различным моментам времени после отверждения			
					1 час	2 часа	4 часа	24 часа
1	P9	S2	7	11	70	160	170	180
2	P10	S2	8	12	60	155	180	180
3	P11	S2	8	12	90	185	205	195
4	P12	S2	8	13	75	140	205	190
5	P13	S2	9	13	90	150	180	185
6	P14	S2	9	13	70	165	185	175
7	P9	S4	6	10	70	85	100	100
8	P10	S4	5	9	160	170	196	195
9	P11	S4	6	10	110	165	170	180

10	P12	S4	6	9	140	165	180	190
11	P13	S4	7	11	130	205	205	190
12	P14	S4	7	10	130	185	190	160
13	V1	S1	7	10	135	190	150	185
14	V2	S3	7	10	165	220	200	210

Продолжительности обработки и отверждения большинства смесей формовочных материалов 1-12 с соответствующими изобретению связующими материалами являются относительно короткими благодаря высокой реакционной способности соответствующих изобретению связующих материалов, хотя содержание кислот в использованных активаторах в смесях формовочных материалов 1-12 является меньшим, чем содержание кислот в смесях формовочных материалов 13 и 14 с не соответствующими изобретению связующими материалами.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция для использования в качестве кислотно-отверждаемого связующего материала, включающая

(A) одно или более соединений формулы (I)



в которой

x представляет целое число, выбранное из 1, 2, 3 и 4,

y представляет целое число, выбранное из 0, 1, 2 и 3,

причем $x+y=4$,

каждая из структурных x-единиц R^1 представляет фурфурол,

и каждая из структурных y-единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из группы, состоящей из метила, этила, пропила, изопропила, бутила и изобутила,

(B) фурфуриловый спирт $R^1\text{-OH}$,

(C) один или более алкиловых спиртов $R^2\text{-OH}$, причем R^2 в каждом случае выбирается из группы, состоящей из метила, этила, пропила, изопропила, бутила и изобутила,

(D) одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из алколюлятов циркония, элементоорганических соединений циркония, триизопропилата алюминия, три-н-бутилбората, тетра-н-бутилортотитаната, тетраизопропилтитаната, тетраакис(2-этилгексил)титаната и дибутилоловодилаурата,

(E) промоторов адгезии, выбранных из группы аminosиланов, где композиция содержит

(B) фурфуриловый спирт с содержанием в диапазоне от 1 до 40%,

(C) алкиловые спирты $R^2\text{-OH}$ с совокупным содержанием в диапазоне от 0,5 до 10%,

(D) один или более элементов из группы, состоящей из B, Al, Sn, Ti и Zr, с общим содержанием в диапазоне от 0,01 до 0,5%,

в каждом случае в расчете на общую массу композиции.

2. Композиция по п.1, включающая (B) фурфуриловый спирт с содержанием в диапазоне от 1 до 24%, в расчете на общую массу композиции.

3. Композиция по п.1 или 2, в которой компонент

(A) выбирается из таких соединений формулы (I), в которых

все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу,

y представляет целое число, выбранное из 1, 2 и 3,

и/или

(C) выбирается из группы, состоящей из метанола, этанола, пропанола, изопропанола, бутанола и изобутанола,

и/или

(D) выбирается из группы, состоящей из тетра-н-бутилортотитаната, тетраизопропилтитаната, тетраакис(2-этилгексил)-титаната и дибутилоловодилаурата.

4. Способ получения композиции по любому из пп.1-3, причем способ включает следующую стадию:

взаимодействие фурфурилового спирта с одним или более соединениями формулы (II)



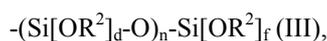
в которой

a и c представляют целые числа, выбранные из 0, 1, 2, 3 и 4, причем одно число из a и c составляет более 0,

причем $a+c=4$,

каждая из структурных a-единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из группы, состоящей из метила, этила, пропила, изопропила, бутила и изобутила,

каждая из структурных c-единиц R^4 , независимо от всех других структурных единиц R^4 , выбирается из группы структурных единиц формулы (III)



в которой

каждая из структурных $d+f$ -единиц R^2 , независимо от всех других структурных единиц R^2 , выбирается из группы, состоящей из метила, этила, пропила, изопропила, бутила и изобутила,

$d=2$,

$f=3$,

n представляет целое число в диапазоне от 1 до 10,

при температуре в диапазоне от 80°C до 150°C ,

в присутствии одного или более соединений, выбранных из группы, состоящей из триизопропилата алюминия, три- n -бутилбората, тетра- n -бутилортотитаната, тетраизопропилтитаната, тетракис(2-этилгексил)титаната, дибутилоловодилаурата, алкоголятов циркония и элементоорганических соединений циркония, и

общее количество одного или более соединений, выбранных из группы, состоящей из триизопропилата алюминия, три- n -бутилбората, тетра- n -бутилортотитаната, тетраизопропилтитаната, тетракис(2-этилгексил)титаната, дибутилоловодилаурата алкоголятов циркония и элементоорганических соединений циркония, составляет от 0,001 до 0,05 моль на 1 моль связанного в соединениях формулы (II) кремния.

5. Способ по п.4, причем

соединение формулы (II) выбирается из группы, состоящей из таких соединений формулы (II), в которых

(i) все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу, $c=0$, $a=4$;

(ii) все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу, $a=3$, $c=1$,

R^4 выбирается из группы, состоящей из таких структурных единиц формулы (III), в которых

все структурные единицы R^2 представляют собой этильную группу,

$d=2$, $f=3$,

n представляет целое число в диапазоне от 1 до 10.

6. Способ по п.4 или 5, в котором используют количество вещества фурфуролового спирта от 1 до 5 моль на 1 моль связанного в соединениях формулы (II) кремния.

7. Применение композиции по любому из пп.1-3 в качестве кислотно-отверждаемого связующего материала

для формовочной смеси для получения изделий, выбранных из группы, состоящей из литейных стержней, литейных форм и питателей,

в способе 3D-печати,

для мастики или уплотнительной массы для применения в строительной промышленности.

8. Реакционная смесь для образования кислотно-отвержденного связующего материала, включающая

(i) композицию по любому из пп.1-3,

(ii) активатор, включающий

(a) одну или более кислот из группы, состоящей из сульфоновых кислот и фосфорной кислоты, и

(b) воду.

9. Реакционная смесь по п.8, в которой активатор дополнительно включает

c) одну или более кислот из группы карбоновых кислот,

d) одно или более соединений из группы, состоящей из моноэтиленгликоля, диэтиленгликоля, полиэтиленгликоля и 1,2-пропиленгликоля.

10. Реакционная смесь по любому из пп.8, 9, дополнительно включающая

(iii) один или более огнестойких зернистых материалов.

11. Способ получения изделий, выбранных из группы, состоящей из литейных стержней, литейных форм и питателей, включающий

получение смеси формовочных материалов, включающей

(i) композицию по любому из пп.1-3,

(ii) активатор, как определено по любому из пп.8, 9,

(iii) один или более огнестойких зернистых материалов;

формование смеси формовочных материалов;

отверждение композиции (i) действием активатора (ii).

