

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **018307**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2013.07.30

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

(21) Номер заявки
201070885

(22) Дата подачи заявки
2009.01.30

(54) КОМПОЗИЦИЯ ФОРМОВОЧНОЙ СМЕСИ, СОДЕРЖАЩАЯ ДИЭФИР КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С РАЗВЕТВЛЕННЫМ АЛКАНДИОЛОМ, И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ

(31) 102008007181.1

(56) US-A-4311631

(32) 2008.02.01

US-B1-6509392

(33) DE

US-A1-2004176491

(43) 2011.02.28

US-A1-2005245711

(86) PCT/EP2009/000613

(87) WO 2009/095251 2009.08.06

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**АСХ.ЛАНД-ЗЮДХЕМИ-КЕРНФЕСТ
ГМБХ (DE)**

(72) Изобретатель:
Прибе Кристиан, Кох Дитер (DE)

(74) Представитель:
**Дощечкина В.В., Липатова И.И.,
Рыбаков В.М., Новоселова С.В.,
Хмара М.В. (RU)**

(57) Изобретение относится к композиции формовочной смеси для производства формованных изделий для литейной промышленности, содержащей, по меньшей мере, огнеупорный основной формовочный материал и систему связующего на основе полиуретана, которая содержит полиизоцианатный компонент и полиольный компонент. Согласно настоящему изобретению система связующего на основе полиуретана содержит сложный диэфир карбоновой кислоты с разветвленным алкандиолом в количестве, составляющем не менее 3 мас.% от массы системы связующего, и ароматический растворитель в количестве, составляющем менее 10 мас.% от массы системы связующего. Предпочтительно в качестве сложного диэфира карбоновой кислоты используется 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутират. Литейные формы для литейной промышленности, изготовленные из композиции формовочной смеси, отличаются высокой прочностью и сниженным образованием копоти и дыма в процессе литья.

018307 B1

018307 B1

Изобретение относится к композиции формовочной смеси для производства формованных изделий для литейной промышленности, к способу изготовления литейной формы с использованием данной композиции формовочной смеси, к литейной форме и к применению литейной формы для литья металлов.

Литейные формы для изготовления металлических деталей, по существу, бывают двух видов. Первую группу образуют так называемые литейные стержни и полуформы. Из них составляют литейную форму, которая, по существу, представляет собой негативную форму отливки, которую необходимо получить, причем литейные стержни служат для образования пустот внутри отливки, тогда как полуформы образуют ее внешнюю границу. Часто внутренние пустоты образуются за счет литейных стержней, тогда как наружный контур отливки формируется за счет формы из глауконитового песка или стальной изложницы. Вторую группу образуют полые тела, так называемые питатели, действующие как уравнильные резервуары. В них заливают жидкий металл, причем предпринимают соответствующие меры для того, чтобы металл оставался в жидкой фазе дольше, чем металл, который находится в литейной форме, представляющей собой негативную форму. Когда металл, находящийся в негативной форме, отвердевает, жидкий металл может вытечь из уравнильного резервуара для компенсации уменьшения объема, происходящего при отвердевании металла.

Литейные формы состоят из огнеупорного материала, например из кварцевого песка, зерна которого после формования литейной формы связывают подходящим связующим, чтобы обеспечить достаточную механическую прочность литейной формы. Для изготовления литейных форм также используют огнеупорный основной формовочный материал, обработанный подходящим связующим. Композиция формовочной смеси, состоящая из основного формовочного материала и связующего, предпочтительно имеет сыпучую форму, так что ее можно засыпать в подходящую полую форму и там уплотнить. За счет связующего обеспечивается прочная связь между частицами основного формовочного материала, в результате чего литейная форма приобретает необходимую механическую стабильность.

Для изготовления литейных форм можно использовать как органические, так и неорганические связующие, отверждение которых можно произвести холодным или горячим способом. Под холодным способом при этом понимают способы, которые осуществляют, по существу, при комнатной температуре, без нагревания композиции формовочной смеси. Отверждение при этом обычно происходит за счет химической реакции, которая начинается, например, из-за того, что к композиции формовочной смеси, подлежащей отверждению, подводят газообразный катализатор или в композицию формовочной смеси добавляют жидкий катализатор. При горячем способе композицию формовочной смеси после формования нагревают до достаточно высокой температуры, чтобы, например, удалить растворитель, содержащийся в связующем, или инициировать химическую реакцию, за счет которой связующее отвердевает в результате "сшивания".

В настоящее время для изготовления литейных форм часто используют органические связующие, например полиуретановые связующие, связующие на основе фурановых смол или эпоксиакрилатные связующие, в случае которых отверждение связующего происходит за счет добавления катализатора. Связующие на основе полиуретана обычно состоят из двух компонентов, причем первый компонент содержит фенольную смолу, а второй компонент содержит полиизоцианат. Оба этих компонента смешивают с основным формовочным материалом и композицию формовочной смеси посредством трамбования, нагнетания, набивки или другим способом переносят в форму, уплотняют и затем отверждают. В зависимости от способа, которым катализатор вводят в композицию формовочной смеси, различают "No-Bake способ отверждения связующих на основе полиуретана" и "Cold-Box способ отверждения связующих на основе полиуретана".

В случае No-Bake способа жидкий катализатор, обычно жидкий третичный амин, добавляют в композицию формовочной смеси до помещения ее в форму и отверждения. Для получения композиции формовочной смеси фенольную смолу, полиизоцианат и катализатор отверждения смешивают с огнеупорным основным формовочным материалом. При этом можно, например, вначале смешать основной формовочный материал с одним компонентом связующего, а затем добавить другой компонент. Катализатор отверждения при этом добавляют к одному из компонентов. Приготовленная композиция формовочной смеси должна быть пригодной для работы в течение достаточно длительного времени, чтобы ее можно было достаточно долго подвергать пластической деформации и изготавливать из нее формованное изделие. Соответственно, полимеризация должна происходить в течение достаточно длительного времени, чтобы не происходило отверждения композиции формовочной смеси ни в накопительных бункерах, ни в подающих трубопроводах. С другой стороны, отверждение не должно быть слишком длительным, чтобы можно было обеспечить достаточно высокую производительность при изготовлении литейных форм. Время обработки можно изменить, например, путем добавления замедлителей, которые замедляют отверждение композиции формовочной смеси. Подходящим замедлителем является, например, фосфорорксилорид.

В случае Cold-Box способа композицию формовочной смеси вначале помещают в форму без катализатора. Затем через композицию формовочной смеси пропускают газообразный третичный амин, который при необходимости можно смешать с инертным газом-носителем. При контакте с газообразным катализатором связующее очень быстро схватывается, так что обеспечивается высокая производи-

ность при производстве литейных форм.

В патенте США 3409579 описана композиция связующего, которая содержит смесь смоляного компонента, отвердителя и катализатора отверждения. Смоляной компонент содержит фенольную смолу, которую получают посредством конденсации фенола и альдегида. Фенольная смола растворена в органическом растворителе. Отвердитель содержит жидкий полиизоцианат, который имеет по меньшей мере две изоцианатные группы. В качестве катализатора отверждения связующее содержит третичный амин. Для получения формованных изделий вначале компонент фенольной смолы и полиизоцианатный компонент смешивают с огнеупорным основным формовочным материалом. Затем композицию формовочной смеси помещают в форму и в ней формуют формованное изделие. Для отверждения композиции формовочной смеси, которое обычно происходит при комнатной температуре, через нее пропускают газообразный катализатор отверждения. Подходящими катализаторами отверждения являются, например, триметиламин, диметиламин, диметилипропиламин или триэтиламин. Для лучшей испаряемости третичный амин можно подогреть. После отверждения литейную форму можно вынуть из формовочного инструмента.

В патенте США 3676392 описана композиция на основе смолы, которая содержит растворенные в органических растворителях компонент фенольной смолы, отвердитель и катализатор отверждения. В качестве отвердителя используется жидкий полиизоцианат, который содержит по меньшей мере две изоцианатные группы. Полиизоцианат используется в количестве от 10 до 15 мас.% от массы смолы. В качестве катализатора отверждения используется основание, которое имеет значение pK_b в диапазоне от примерно 7 до примерно 11 и которое используется в количестве от 0,01 до 10 мас.% от массы смолы.

В патенте EP 0261775 B1 описано связующее, которое содержит полигидроксикомпонент, изоцианатный компонент и катализатор реакции между указанными компонентами. Полигидроксикомпонент растворен в жидком сложном эфире алифатической алкоксикарбоновой кислоты. В примере 6 описано связующее, которое в качестве растворителя для смолы содержит ароматический растворитель в количестве 19 мас.%, этил-3-этоксипропионат в количестве 15 мас.%, "красное нейтральное масло" в количестве 1 мас.% и 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутират (TXIB) в количестве 5 мас.%.

В EP 0695594 A2 описано связующее для литейной промышленности на основе полиуретана, которое в качестве добавки содержит бифенил. В примере 1 и сравнительных примерах 2 и 3 к связующему в качестве пластификатора добавлено 2 мас.% 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутирата. В качестве растворителя добавлено 17 мас.% ароматического растворителя и 10 мас.% двузамещенного или тризамещенного бифенила.

В EP 0766388 A1 описано связующее для литейной промышленности на основе полиуретана, которое содержит эпоксидную смолу и предпочтительно парафиновое масло. В примере 3 и в сравнительном примере 3 используется система связующего, которая в качестве пластификатора содержит 2 мас.% 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутирата. В качестве растворителя используются ароматические углеводороды.

В патенте США 4268425 описана система связующего для литейной промышленности на основе полиуретана. К системе связующего добавлено высыхающее масло. В примере 1 описана система связующего, в которой компонент фенольной смолы в качестве растворителя содержит DBE (двухосновный сложный эфир) и C_6 - C_{10} -диалкиладипат. В качестве других компонентов компонент фенольной смолы содержит 2 мас.% 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутирата. Изоцианатный компонент содержит в качестве растворителя 8,8 мас.% ароматического растворителя и 6,2 мас.% петролейного эфира.

В патенте США 4540724 описана система связующего для литейной промышленности на основе полиуретана, которая в качестве важного компонента содержит галогенид фосфора. В примере 2 описана система связующего, компонент фенольной смолы которого содержит 10 мас.% 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутирата и 27 мас.% ароматического растворителя. Кроме того, компонент фенольной смолы содержит льняное масло или полимеризованное льняное масло. Изоцианатный компонент также содержит ароматический растворитель.

В WO 98/19899 описана система связующего на основе полиуретана, в которой полиизоцианатный компонент модифицирован посредством реакции с алифатическим спиртом, содержащим по меньшей мере один активный атом водорода. Для изоцианатного компонента могут быть использованы алифатические растворители.

Для того чтобы полигидроксикомпонент и изоцианатный компонент можно было равномерно нанести на зерна основного формовочного материала в виде тонкой пленки, эти компоненты разбавляют растворителями. Для обеспечения совместимости компонентов обычно используют ароматические растворители, которые, однако, могут оказывать вредное влияние на здоровье человека. Во время литья связующее разлагается под действием тепла от жидкого металла. Поэтому во время литья происходит сильное образование дыма и копоти. Поэтому отходящие газы, образующиеся во время литья, необходимо удалять с помощью дорогостоящей вентиляции и перерабатывать для соблюдения предписаний по охране окружающей среды и охране труда.

Образование дыма и копоти в значительной мере обусловлено содержащимися в связующем ароматическими растворителями. Поэтому предпринимались попытки разработать альтернативные системы растворителей для связующих, используемых в литейной промышленности, которые не содержали бы ароматических растворителей или содержали бы лишь небольшое количество такого рода ароматических растворителей.

Так, в EP 0771599 описана система связующего на основе полиуретана, которая в качестве растворителя содержит сложный эфир метилового спирта и высших жирных кислот. При этом особенно подходящим для использования в качестве единственного растворителя является метиловый эфир рапсового масла.

В EP 1137500 B1 описана система связующего на основе полиуретана, в которой компонент фенольной смолы или полиизоцианатный компонент содержит сложный эфир жирной кислоты, этерифицированной спиртом, содержащим большое число атомов углерода. Особо предпочтительны бутиловый эфир жирной кислоты, а также октиловый или дециловый эфир жирной кислоты. Компонент фенольной смолы содержит модифицированную спиртом фенольную смолу, в которой менее 25 мол.% гидроксиметанольных групп этерифицировано первичным или вторичным алифатическим моноспиртом, содержащим от 1 до 10 атомов углерода. Доля растворителя в компоненте фенольной смолы составляет не более 40 мас. %.

Благодаря использованию сложных эфиров жирных кислот, этерифицированных длинноцепочечными спиртами, можно заметно снизить образование дыма и копоти во время литья. Тем не менее, постоянно проводится поиск других возможностей для дальнейшего снижения эмиссий во время литья. Среди прочего, для этого есть две возможности. В качестве первой возможности можно изменить компоненты связующего таким образом, чтобы они обеспечивали меньшее образование копоти. В качестве второй возможности можно модифицировать связующее таким образом, чтобы оно обладало большей вяжущей силой, т.е. чтобы можно было уменьшить долю связующего в композиции формовочной смеси.

Поэтому в основе настоящего изобретения лежала задача обеспечить композицию формовочной смеси для изготовления формованных изделий для литейной промышленности, которая и при использовании меньших долей связующего обеспечивала бы изготовление формованных изделий, которые обладали бы достаточно высокой прочностью для того, чтобы и во время технического изготовления с ними можно было бы обращаться безопасно и без повреждений.

Эта задача решена за счет композиции формовочной смеси с признаками п.1 формулы изобретения. Предпочтительные формы осуществления являются предметом зависимых пунктов формулы изобретения.

Неожиданно было обнаружено, что сложный диэфир карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола обнаруживает хорошую совместимость как с полиизоцианатным компонентом, так и с полиольным компонентом, так что компоненты системы связующего можно растворить в относительно небольшом количестве растворителя. Обычно нет необходимости добавлять к сложному диэфир карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола ароматические растворители для такого повышения растворимости компонентов системы связующего на основе полиуретана, чтобы, с одной стороны, можно было поддерживать низким содержание растворителя в системе связующего, а с другой стороны, настолько снизить вязкость системы связующего или ее компонентов, чтобы зерна огнеупорного основного формовочного материала были равномерно покрыты тонким слоем системы связующего даже при небольших длительностях перемешивания. Это очень важно, например, при использовании No-Bake способа, так как при этом к системе связующего добавляют жидкий катализатор, и поэтому время обработки композиции формовочной смеси, прежде чем связующее отвердевает, является относительно коротким.

Из-за небольшого количества растворителя, которое необходимо для регулирования вязкости композиции формовочной смеси согласно настоящему изобретению, уже обеспечивается снижение образования дыма и копоти во время литья. Кроме того, из-за значительного или полного отказа от ароматических растворителей можно еще более снизить образование дыма во время литья. Под ароматическими растворителями при этом понимают ароматические углеводороды, такие как толуол, ксилол и особенно высококипящие ароматические углеводороды с температурой кипения выше 150°C. Авторы изобретения полагают, что диэфиры карбоновых кислот и разветвленных алкандиолов, используемые в системе связующего композиции формовочной смеси согласно настоящему изобретению, в связи с содержанием в них кислорода и неароматическим характером заметно менее склонны к образованию дыма и копоти, чем ароматические растворители.

В качестве другого преимущества композиции формовочной смеси согласно настоящему изобретению было обнаружено, что изготовленные из нее и отвержденные формованные изделия обладают высокой механической стабильностью. При техническом применении это означает, что можно снизить долю связующего в композиции формовочной смеси, и, несмотря на это, желаемая прочность формованного изделия сохранится. За счет снижения количества связующего, необходимого для достаточной механической стабильности литейной формы, можно еще больше снизить образование дыма и копоти во время литья.

Поэтому предметом настоящего изобретения является композиция формовочной смеси для изготовления формованных изделий для литейной промышленности, которая содержит, по меньшей мере:

огнеупорный основной формовочный материал и

систему связующего на основе полиуретана, которая содержит полиизоцианатный компонент и полиольный компонент.

Согласно настоящему изобретению система связующего на основе полиуретана содержит сложный эфир карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола в количестве не менее 3 мас.%, а также ароматический растворитель в количестве менее 10 мас.% от массы системы связующего.

Большая часть составных частей композиции формовочной смеси согласно настоящему изобретению уже использовалась в композициях формовочных материалов для изготовления литейных форм, так что здесь можно обратиться к знаниям специалистов в данной области техники.

Так, в качестве огнеупорного основного формовочного материала могут быть использованы любые огнеупорные материалы, которые обычно используются для изготовления формованных изделий для литейной промышленности. Примерами подходящих огнеупорных формовочных материалов являются кварцевый песок, цирконовый песок, оливировый песок, алюмосиликатный песок и хромитовый песок или их смеси. Предпочтительно используется кварцевый песок. Огнеупорный основной формовочный материал должен иметь достаточный размер частиц, чтобы формованное изделие, изготовленное из композиции формовочной смеси, обладало достаточно высокой пористостью для того, чтобы обеспечить возможность улетучивания летучих соединений в процессе литья. Предпочтительно по меньшей мере 70 мас.%, особо предпочтительно по меньшей мере 80 мас.% огнеупорного основного формовочного материала имеют размер частиц ≤ 290 мкм. Средний размер частиц огнеупорного основного формовочного материала предпочтительно должен составлять от 100 до 350 мкм. Размер частиц можно определить, например, посредством ситового анализа.

Композиция формовочной смеси согласно настоящему изобретению также содержит систему связующего на основе полиуретана, в отношении связующих компонентов которой также можно сослаться на уже известные системы связующих.

Прежде всего, система связующего содержит полиольный компонент и полиизоцианатный компонент, причем в этом случае также можно использовать уже известные компоненты.

Полиизоцианатный компонент системы связующего может содержать алифатический, циклоалифатический или ароматический изоцианат. Полиизоцианат предпочтительно содержит по меньшей мере 2 изоцианатные группы в одной молекуле, предпочтительно от 2 до 5 изоцианатных групп. В зависимости от желаемых свойств могут быть использованы также смеси изоцианатов. Используемые изоцианаты могут состоять из смесей мономеров, олигомеров и полимеров и поэтому в дальнейшем будут обозначаться как полиизоцианаты.

В качестве полиизоцианатного компонента может быть использован любой полиизоцианат, который обычно используется в связующих на основе полиуретанов для композиций формовочных смесей для литейной промышленности. Подходящими полиизоцианатами являются алифатические полиизоцианаты, например гексаметилендиизоцианат, алициклические полиизоцианаты, например 4,4'-дициклогексилметандиизоцианат, и их диметильные производные. Примерами подходящих ароматических полиизоцианатов являются толуол-2,4-диизоцианат, толуол-2,6-диизоцианат, 1,5-нафталиндиизоцианат, ксилилендиизоцианат и его метильные производные, дифенилметан-4,4'-диизоцианат и полиметилден-полифенил-полиизоцианат.

Хотя принципиально любые обычные полиизоцианаты реагируют с фенольной смолой с образованием сетчатой полимерной структуры, предпочтительно используются ароматические полиизоцианаты, особо предпочтительно полиметилден-полифенил-полиизоцианат, например коммерчески доступные смеси дифенил-метан-4,4'-диизоцианата, его изомеров и высших гомологов.

Полиизоцианаты можно использовать как в форме вещества, так и в виде раствора в инертном или химически активном растворителе. Под химически активным растворителем при этом понимают такой растворитель, который содержит химически активную группу, так что при отверждении связующего она встраивается в структуру связующего. Предпочтительно использовать полиизоцианаты в разбавленной форме, чтобы благодаря более низкой вязкости раствора зерна огнеупорного основного формовочного материала лучше обволакивались тонкой пленкой связующего.

Полиизоцианаты или их растворы в органических растворителях используют в концентрациях, достаточной для того, чтобы обеспечить отверждение полиольного компонента, обычно в диапазоне от 10 до 500 мас.% от массы полиольного компонента. Предпочтительно используют от 20 до 300 мас.% также от массы полиольного компонента. Жидкие полиизоцианаты можно использовать в неразбавленной форме, тогда как твердые или вязкие полиизоцианаты растворяют в органических растворителях. До 80 мас.% изоцианатного компонента, предпочтительно до 60 мас.%, особо предпочтительно до 40 мас.%, могут состоять из растворителей.

Предпочтительно полиизоцианат используют в таком количестве, чтобы число изоцианатных групп составляло от 80 до 120% от числа свободных гидроксильных групп в полиольном компоненте.

В качестве полиольного компонента могут быть использованы любые полиолы, используемые в связующих на основе полиуретана. Полиольный компонент содержит по меньшей мере 2 гидроксильные группы, которые могут реагировать с изоцианатными группами полиизоцианатного компонента, чтобы можно было обеспечить образование сетчатой структуры связующего при его отверждении, а за счет этого - большую прочность отвержденного формованного изделия.

В качестве полиолов предпочтительно используют фенольные смолы, которые получают посредством конденсации фенолов с альдегидами, предпочтительно с формальдегидом, в жидкой фазе при температурах до примерно 180°C в присутствии каталитических количеств металла. Способы получения фенольных смол такого рода известны.

Полиольный компонент предпочтительно используют в жидком виде или в виде раствора в органических растворителях для обеспечения гомогенного распределения связующего по огнеупорному основному формовочному материалу. Полиольный компонент предпочтительно используют в безводной форме, поскольку реакция изоцианатного компонента с водой является нежелательной побочной реакцией. "Неводный" или "безводный" в этой связи означает содержание воды в полиольном компоненте предпочтительно менее чем 5 мас.%, более предпочтительно менее 2 мас.%.

Под "фенольной смолой" понимают продукт реакции фенола, производных фенола, бисфенолов или более высоких продуктов конденсации фенола с альдегидом. Состав фенольной смолы зависит от конкретных выбранных исходных веществ, соотношения исходных веществ и условий протекания реакции. Так, например, важную роль играют вид катализатора, время и температура реакции, а также присутствие растворителей и других веществ.

Фенольная смола в типичном случае является смесью различных соединений и может содержать в очень разнообразных соотношениях продукты реакции присоединения, продукты реакции конденсации и не преобразованные исходные соединения, такие как фенол, бисфенол и/или альдегид.

Под "продуктами реакции присоединения" понимают продукты реакции, в которых органический компонент замещает по меньшей мере один атом водорода на ранее незамещенном феноле или продукте конденсации. Под "продуктом конденсации" понимают продукты реакции с двумя или более фенольными кольцами.

В результате реакций конденсации фенолов с альдегидами образуются фенольные смолы, которые, в зависимости от количественных соотношений исходных веществ, условий протекания реакции и использованных катализаторов, можно разделить на два класса продуктов - новولاки и резолы.

Новолаки - это растворимые, плавкие, несамоотверждающиеся и устойчивые при хранении олигомеры с молярным весом в диапазоне от примерно 500 до 5000 г/моль. Они образуются при конденсации альдегидов и фенолов в молярном соотношении 1:>1 в присутствии кислотных катализаторов. Новолаки - это фенольные смолы, не содержащие метиловых групп, в которых фенильные ядра соединены метиленовыми мостиками. Они могут отверждаться после добавления отвердителей, например средств, являющихся донорами формальдегида, предпочтительно гексаметиленetetрамина, при повышенной температуре за счет образования сетчатой структуры.

Резолы - это смеси гидроксиметилфенолов, которые соединены метиленовыми и метилэфирными мостиками и которые можно получить в результате реакции между альдегидами и фенолами в молярном соотношении 1:<1, при необходимости, в присутствии катализатора, например основного катализатора. Они имеют молярный вес $M_w \leq 10000$ г/моль.

Особенно подходящие для использования в качестве полиольных компонентов фенольные смолы известны под названием "о-о"-новолаков, или новолаков "с высоким содержанием ортосвязей", или бензилэфирных смол. Их можно получить посредством конденсации фенолов с альдегидами в слабокислой среде с использованием подходящих катализаторов.

Катализаторами, пригодными для получения бензилэфирных смол, являются соли, содержащие двухвалентные ионы металлов, например Mn, Zn, Cd, Mg, Co, Ni, Fe, Pb, Ca и Ba. Предпочтительно использовать ацетат цинка. Используемое количество не критично. Типичные количества металлического катализатора составляют от 0,02 до 0,3 мас.%, предпочтительно от 0,02 до 0,15 мас.%, в пересчете на общее количество фенола и альдегида.

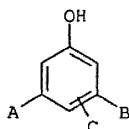
Для получения фенольных смол пригодны все обычно используемые фенолы. Наряду с незамещенными фенолами можно использовать замещенные фенолы или их смеси. Фенольные соединения должны быть не замещены либо в обоих орто-положениях, либо в одном орто- и в пара-положении, чтобы была возможна полимеризация. Остальные атомы углерода в кольце могут быть замещены. Выбор заместителей особенно не ограничен, если заместитель не оказывает неблагоприятного влияния на полимеризацию фенола или альдегида. Примерами замещенных фенолов являются алкилзамещенные фенолы, алкоксизамещенные фенолы и арилоксизамещенные фенолы.

Заместители, которые следует назвать в первую очередь, содержат, например, от 1 до 26, предпочтительно от 1 до 15 атомов углерода. Примерами подходящих фенолов являются о-крезол, м-крезол, п-крезол, 3,5-ксилол, 3,4-ксилол, 3,4,5-триметилфенол, 3-этилфенол, 3,5-диэтилфенол, п-бутилфенол, 3,5-дибутилфенол, п-амилфенол, циклогексилфенол, п-октилфенол, п-нонилфенол, 3,5-дихлоргексилфенол, п-критилфенол, п-фенилфенол, 3,5-диметоксифенол и п-феноксифенол.

Особо предпочтителен собственно фенол. Также пригодны более высококонденсированные фенолы, такие как бисфенол А. Кроме того, пригодны также многоосновные фенолы, которые содержат больше одной фенольной гидроксильной группы. Предпочтительные многоосновные фенолы содержат от 2 до 4 фенольных гидроксильных групп. Конкретными примерами подходящих многоосновных фенолов являются пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, фторглицин, 2,5-диметилрезорцин, 4,5-диметилрезорцин, 5-метилрезорцин и 5-этилрезорцин.

Для получения полиольного компонента могут также быть использованы смеси различных одно- и многоосновных, и/или замещенных, и/или конденсированных фенольных компонентов.

В одной из форм осуществления настоящего изобретения для получения компонента фенольной смолы используются фенолы с общей формулой I



Формула I

где А, В и С независимо друг от друга выбраны из атома водорода, разветвленного или неразветвленного алкильного радикала, который может содержать, например, от 1 до 26, предпочтительно от 1 до 15 атомов углерода, разветвленного или неразветвленного алкоксильного радикала, который может содержать, например, от 1 до 26, предпочтительно от 1 до 15 атомов углерода, разветвленного или неразветвленного алкеноксильного радикала, который может содержать, например, от 1 до 26, предпочтительно от 1 до 15 атомов углерода, арильного или алкиларильного радикала, например бисфенильного.

В качестве альдегида для получения компонента фенольной смолы пригодны альдегиды, имеющие формулу



где R является атомом водорода или радикалом, состоящим из атомов углерода, который предпочтительно содержит от 1 до 8 атомов углерода, особо предпочтительно от 1 до 3 атомов углерода.

Конкретными примерами являются формальдегид, ацетальдегид, пропионовый альдегид, фурфуральный альдегид и бензальдегид. Особо предпочтительно использовать формальдегид либо в водной форме, т.е. в форме параформальдегида, либо в форме триоксана.

Для получения фенольных смол следует использовать, по меньшей мере, эквивалентное число молей альдегида в пересчете на число молей фенольного компонента. Молярное соотношение альдегида и фенола предпочтительно составляет от 1:1,0 до 2,5:1, особо предпочтительно от 1,1:1 до 2,2:1, еще более предпочтительно от 1,2:1 до 2,0:1.

Получение компонента фенольной смолы осуществляется способом, известным специалисту в данной области техники. При этом фенол и альдегид преобразуются, по существу, в безводных условиях в присутствии двухвалентных ионов металлов при температурах, которые предпочтительно ниже 130°C. Образующуюся воду отгоняют. Для этого можно добавить в реакционную смесь подходящий разделяющий агент, например толуол или ксилол, или провести дистилляцию при пониженном давлении.

Для связующего композиции формовочной смеси согласно настоящему изобретению фенольный компонент с альдегидом предпочтительно преобразуют в бензилэфирную смолу. Также возможно преобразование с использованием первичного или вторичного алифатического спирта в алкоксимодифицированную фенольную смолу одноступенчатым или двухступенчатым способом (ЕР-B-0177871 и ЕР 1137500). В одноступенчатом способе проводят реакцию фенола, альдегида и спирта в присутствии подходящего катализатора. В двухступенчатом способе сначала получают немодифицированную смолу, которую затем преобразуют в реакции со спиртом. При использовании модифицированных спиртами фенольных смол нет ограничения в отношении молярных соотношений, однако спиртовой компонент предпочтительно используют в молярном соотношении "спирт:фенол" менее 0,25, так что этерифицируется менее 25% гидроксиметильных групп. Подходящими спиртами являются первичные и вторичные алифатические спирты с одной гидроксигруппой и 1-10 атомами углерода. Подходящими первичными и вторичными спиртами являются, например, метанол, этанол, пропанол, н-бутанол и н-гексанол. Особо предпочтительными являются метанол и н-бутанол.

Фенольную смолу предпочтительно выбирают так, чтобы было возможным "сшивание" с полиизоцианатным компонентом. Для построения сетчатой структуры особенно хорошо подходят фенольные смолы, которые содержат молекулы по меньшей мере с двумя гидроксильными группами в каждой молекуле. Компонент фенольной смолы или изоцианатный компонент системы связующего предпочтительно используется в виде раствора в органическом растворителе или в комбинации органических растворителей. Растворители могут быть необходимы для того, чтобы поддерживать в достаточной мере маловязкое состояние компонентов связующего. Это, среди прочего, необходимо для того, чтобы обеспечить равномерное "сшивание" огнеупорного формовочного материала и сохранение его сыпучести.

Согласно настоящему изобретению система связующего на основе полиуретана содержит сложный диэфир карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола в количестве не менее 3 мас.%, а также ароматический растворитель в количестве менее 10 мас.% (в обоих случаях в пересчете на вес системы связующего). При этом возможно, чтобы только полиольный компонент или только полиизоцианатный компонент содержал определенное количество сложного диэфира карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола. Однако возможно также, чтобы оба компонента связующего содержали определенное количество сложного диэфира карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола. Предпочтительно система связующего на основе полиуретана содержит долю сложного диэфира карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола, которая превышает 5 мас.%. Согласно следующей форме осуществления настоящего изобретения система связующего на основе полиуретана содержит долю сложного диэфира карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола, которая превышает 8 мас.%. Согласно следующей форме осуществления настоящего изобретения система связующего на основе полиуретана содержит долю сложного диэфира карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола, которая меньше 30 мас.%; согласно еще одной форме осуществления настоящего изобретения доля сложного диэфира карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола меньше 20 мас.%. Предпочтительно по меньшей мере один компонент из полиольного компонента и полиизоцианатного компонента содержит по меньшей мере 3 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 5 мас.%, особо предпочтительно по меньшей мере 8 мас.% сложного диэфира карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола.

Растворитель соответствующего компонента может полностью состоять из сложного диэфира карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола. Долю ароматических растворителей предпочтительно выбирают как можно более низкой. Доля ароматического растворителя предпочтительно составляет меньше 10 мас.%, более предпочтительно меньше 5 мас.%, особо предпочтительно меньше 3 мас.% от массы системы связующего. Особо предпочтительно, чтобы система связующего вообще не содержала ароматического растворителя. В пересчете на вес полиольного компонента или полиизоцианатного компонента по меньшей мере один из этих компонентов содержит менее 10 мас.%, предпочтительно менее 5 мас.%, особо предпочтительно менее 3 мас.% ароматического растворителя.

Кроме сложного диэфира карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола, могут быть использованы и другие растворители. В качестве других растворителей при этом могут быть использованы любые растворители, которые обычно находят применение в системах связующих для литейной промышленности. В качестве других растворителей пригодны, например, богатые кислородом полярные органические растворители. Прежде всего пригодны сложные эфиры дикарбоновых кислот, сложный эфир гликолевого эфира, сложный гликолевый диэфир, простой гликолевый диэфир, циклические кетоны, сложные циклические эфиры или циклические карбонаты. Предпочтительно используются сложные эфиры дикарбоновых кислот, циклические кетоны и циклические карбонаты. Сложные эфиры дикарбоновых кислот имеют формулу $R^aOOC-R^b-COOR^a$, где радикалы R^a независимо друг от друга представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 12, предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода, а R^b представляет собой алкиленовую группу, т.е. алкильную группу с двойной связью, содержащую от 1 до 12, предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода; R^b может также содержать одну или более двойных связей между атомами углерода. Примерами являются диметилловые эфиры карбоновых кислот, содержащих от 4 до 10 атомов углерода, которые можно приобрести, например, под названием "двухосновные эфиры" (DBE) в компании Invista International S.a.r.l., Женева, Швейцария. Сложные эфиры гликолевого эфира - это соединения, имеющие формулу $R^c-O-R^d-OOCR^e$, где R^c является алкильной группой, содержащей от 1 до 4 атомов углерода, R^d является этиленовой группой, пропиленовой группой или олигомерным этиленоксидом или пропиленоксидом и R^e является алкильной группой, содержащей от 1 до 3 атомов углерода. Предпочтительны ацетаты гликолевого эфира, например бутилгликоляацетат. Сложные гликолевые диэфиры, соответственно, имеют общую формулу $R^cCOO-R^dOOCR^e$, где R^d и R^e являются такими же, как определено выше, и радикалы R^e выбраны независимо друг от друга. Предпочтительны гликольдиацетаты, например пропиленгликольдиацетат. Простые гликолевые диэфиры можно охарактеризовать формулой $R^c-O-R^d-O-R^c$, где R^c и R^d являются такими же, как определено выше, и радикалы R^c выбраны независимо друг от друга. Подходящим простым гликолевым диэфиром является, например дипропиленгликоля диметилловый эфир. Также пригодны циклические кетоны, циклические сложные эфиры и циклические карбонаты, содержащие от 4 до 5 атомов углерода. Подходящим циклическим карбонатом является, например, пропиленкарбонат. Алкильные и алкиленовые группы могут быть соответственно разветвленными и неразветвленными.

Долю растворителя в системе связующего предпочтительно выбирают не слишком большой, так как растворитель испаряется во время изготовления и использования формованного изделия, изготовленного из композиции формовочной смеси, что может привести, например, к появлению неприятного запаха или к образованию дыма во время розлива металла. Предпочтительно долю растворителя в системе связующего выбирают так, что она составляет менее 50 мас.%, особо предпочтительно менее 40 мас.%, еще более предпочтительно менее 35 мас.%.

Динамическая вязкость полиольного компонента или полиизоцианатного компонента, которую можно определить, например, шпиндельным способом по Брукфилду, предпочтительно составляет менее

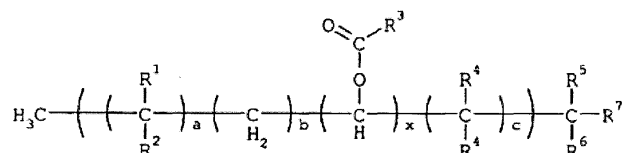
1000 мПа·с, особо предпочтительно менее 800 мПа·с, еще более предпочтительно менее 600 мПа·с.

Для получения сложного диэфира карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола можно использовать любую карбоновую кислоту. Карбоновая кислота может содержать разветвленный или неразветвленный алкильный радикал. Кроме того, карбоновая кислота может также содержать двойные связи между атомами углерода. Тем не менее, предпочтительны насыщенные карбоновые кислоты. Длину цепи карбоновой кислоты можно выбрать в широком диапазоне. Предпочтительно использовать карбоновые кислоты, которые содержат от 2 до 20 атомов углерода, особо предпочтительно от 4 до 18 атомов углерода. Предпочтительно для получения сложного диэфира карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола используют разветвленную карбоновую кислоту. Предпочтительно используют монокарбоновые кислоты. Также можно использовать сложные полуэфиры дикарбоновых кислот.

Гидроксильные группы алкандиола могут быть концевыми, т.е. первичными гидроксильными группами, или они могут быть расположены внутри углеродной цепи в виде вторичных или третичных гидроксильных групп. Под вторичной гидроксильной группой при этом понимают гидроксильную группу, которая связана с атомом углерода, который, в свою очередь, связан с атомом водорода и двумя атомами углерода. Соответственно, под третичной гидроксильной группой понимают гидроксильную группу, которая связана с атомом углерода, который, в свою очередь, связан с тремя другими атомами углерода, а под первичной гидроксильной группой - гидроксильную группу, которая связана с атомом углерода, который связан с одним атомом углерода и двумя атомами водорода.

Предпочтительно алкандиол содержит одну первичную и одну вторичную гидроксильные группы.

Согласно предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения сложный диэфир карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола имеет структуру, соответствующую формуле I



Формула I

где соответственно в каждом случае независимо друг от друга радикалы имеют следующие значения:

R^1, R^7 - H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$, $\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$;

$\text{R}^2, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ - H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 ;

R^3 - насыщенный, ненасыщенный или ароматический углеводородный радикал с 1-19 атомами углерода, в котором один или более атомов водорода могут быть замещены другими заместителями;

a, b, c - целое число от 0 до 4;

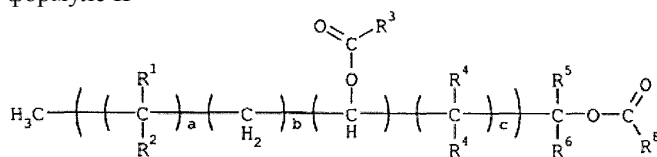
x - 0, 1 или 2,

причем по меньшей мере один из радикалов R^1 , R^2 и R^4 не является атомом водорода;

если R^1 и R^7 представляют собой $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$ и $\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$, то x=0; и

сумма a+b+c не меньше 2.

Предпочтительно сложный диэфир карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола имеет структуру, соответствующую формуле II



Формула II

где $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$, a, b, c имеют те же значения, что и в формуле I, и дополнительно:

R^1 - H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , причем R^1 не является атомом H, если $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{R}^5=\text{R}^6=\text{H}$;

R^8 - насыщенный, ненасыщенный или ароматический углеводородный радикал, содержащий от 1 до 19 атомов углерода, в котором один или более атомов водорода могут быть замещены другими заместителями.

Предпочтительно один из радикалов R^1 или R^2 обозначает метильную группу или этильную группу, а второй радикал соответственно является атомом водорода.

Радикалы R^4 могут быть выбраны независимо друг от друга и предпочтительно содержат от 1 до 3 атомов углерода. Предпочтительно оба радикала R^4 являются одинаковыми, и особо предпочтительно они обозначают метильную группу.

Согласно следующей форме осуществления настоящего изобретения R^5 и R^6 обозначают атом водорода.

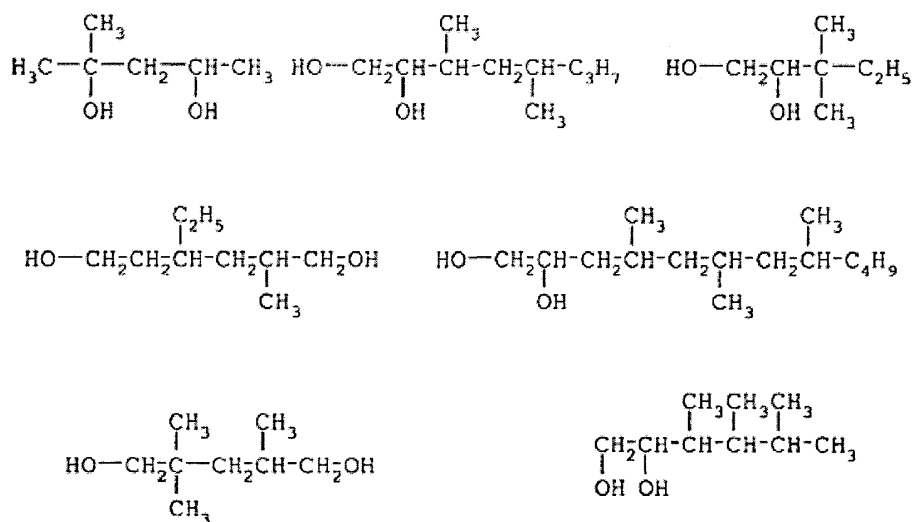
R^3 и R^8 могут быть различными группами, предпочтительно R^3 и R^8 являются одинаковыми, R^3 и R^8 могут быть насыщенными, ненасыщенными или ароматическими углеводородными радикалами, которые содержат от 1 до 19, предпочтительно от 2 до 10, особо предпочтительно от 3 до 6 атомов углерода. Один или более атомов водорода в углеводородных радикалах могут быть замещены другими заместителями. Под другими заместителями обычно понимают атомы или группы атомов, которые не являются атомами водорода. Подходящими другими заместителями являются атомы галогенов, особенно хлора, глицидилный радикал, а также эпоксигруппа. Предпочтительно другими заместителями замещено не более 3 атомов водорода в углеводородном радикале, более предпочтительно не более 2 атомов водорода в углеводородном радикале. Особо предпочтительно, чтобы ни один атом водорода в углеводородном радикале не был замещен другим заместителем.

Углеводородные радикалы R^3 и R^8 могут также быть ненасыщенным углеводородным радикалом, причем этот радикал содержит от 1 до 4 двойных связей, предпочтительно от 1 до 3 двойных связей, особо предпочтительно всего 1 двойную связь.

Особо предпочтительно группы R^3 и R^8 обозначают насыщенный алифатический углеводородный радикал, содержащий от 1 до 19 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 10, особо предпочтительно от 2 до 5 атомов углерода. Насыщенный углеводородный радикал может быть прямоцепочечным или разветвленным, причем разветвленные углеводороды предпочтительны. Предпочтительно R^3 и R^8 обозначают изобутильные группы.

Индексы a, b и c могут независимо друг от друга принимать значения 0, 1, 2, 3 и 4, причем сумма $a+b+c$ равна по меньшей мере 2. Также предпочтительно, чтобы значение суммы индексов a и c составляло не меньше 1. Сумма $a+b+c$ предпочтительно меньше 10, более предпочтительно меньше 8.

Алкандиол может обнаруживать большие структурные вариации. Примеры алкандиолов приведены ниже:



Особо предпочтительно в качестве алкандиола использовать 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол, а в качестве карбоновых кислот предпочтительно использовать изомасляную кислоту, уксусную кислоту и бензойную кислоту.

Примерами сложных диэфиров карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола являются 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диацетат и 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-дibenзоат.

Особо предпочтительно использовать в композициях формовочной смеси согласно настоящему изобретению в качестве сложного диэфира карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутират.

Согласно предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения система связующего на основе полиуретана содержит в качестве растворителя, по меньшей мере, некоторое количество сложного эфира жирной кислоты. Подходящие жирные кислоты предпочтительно содержат от 8 до 22 атомов углерода и этерифицированы алифатическим спиртом. Жирные кислоты могут представлять собой единственное соединение или смесь различных жирных кислот. Предпочтительно использовать жирные кислоты натурального происхождения, например талловое масло, рапсовое масло, подсолнечное масло, масло из зародышей зерен и кокосовое масло. Вместо натуральных масел и жиров можно также использовать отдельные жирные кислоты, например пальмитиновую кислоту или олеиновую кислоту. В качестве алифатических спиртов предпочтительно использовать первичные спирты, содержащие от 1 до 12 атомов углерода, особо предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода, еще более предпочтительно от 4 до 10 атомов углерода, причем предпочтительны метанол, изопропанол и н-бутанол. Такого рода сложные

эфиры жирных кислот описаны, например, в EP-A-1137500. Свою пригодность доказали также описанные в EP-B-0295262 "симметричные сложные эфиры", у которых как радикал жирной кислоты, так и спиртовой радикал имеют число атомов углерода, лежащее в одном и том же диапазоне, предпочтительно от 6 до 13 атомов углерода.

Доля по меньшей мере одного сложного эфира жирной кислоты в системе связующего на основе полиуретана предпочтительно меньше 50 мас.%, особо предпочтительно меньше 40 мас.% и еще более предпочтительно меньше 35 мас.%. Согласно одной из форм осуществления настоящего изобретения доля по меньшей мере одного сложного эфира жирной кислоты в системе связующего составляет более 3 мас.%, предпочтительно более 5 мас.%, особо предпочтительно более 8 мас.%.

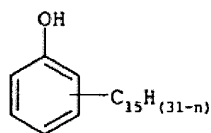
Долю системы связующего в композиции формовочной смеси предпочтительно выбирают в диапазоне от 0,5 до 10 мас.%, более предпочтительно в диапазоне от 0,6 до 7 мас.% от массы огнеупорного основного формовочного материала.

Помимо уже упомянутых составных частей, системы связующих могут содержать стандартные добавки, например силаны (EP-A-1137500) или внутренние разделительные средства, например жирные спирты (EP-B-0182809), высыхающие масла (US-A-4268425) или комплексообразователи (WO 95/03903) или их смеси.

Подходящими силанами являются, например, аminosиланы, эпоксисиланы, меркаптосиланы, гидроксисиланы и уреидосиланы, как, например, γ -гидроксипропилтриметоксисилан, γ -аминопропилтриметоксисилан, 3-уреидопропилтриэтоксисилан, γ -меркаптопропилтриметоксисилан, γ -глицидоксипропилтриметоксисилан, β -(3,4-эпоксициклогексил)триметоксисилан и Н- β -(аминоэтил)- γ -аминопропилтриметоксисилан.

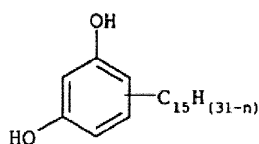
Согласно одной из форм осуществления настоящего изобретения композиция формовочной смеси может содержать систему связующего, которая содержит некоторое количество масла из скорлупы орехов кешью, по меньшей мере один компонент масла из скорлупы орехов кешью и/или по меньшей мере одно производное масла из скорлупы орехов кешью. Благодаря добавлению масла из скорлупы орехов кешью или производных масла из скорлупы орехов кешью к связующему удастся получить формованные изделия для литейной промышленности, обладающие высокой термической стабильностью. В качестве другого преимущества удастся заметно снизить содержание мономеров, присутствующих в полиольном компоненте, в частности фенола и формальдегида. Поэтому при переработке композиции формовочной смеси и, в частности, во время процесса розлива металла выделяются меньшие количества мономеров по сравнению с композициями формовочных материалов, известными из предшествующего уровня техники.

Под маслом из скорлупы орехов кешью в контексте настоящего изобретения понимают как масло, полученное из оболочек семян дерева кешью, которое содержит до 90% анакардовой кислоты и до 10% кардояля, так и техническое масло из скорлупы орехов кешью, которое получают из природного продукта в процессе тепловой обработки в кислой среде и которое в качестве основных составных частей содержит карданол и кардол.



$$n = 0, 2, 4, 6$$

Карданол



$$n = 0, 2, 4, 6$$

Кардол

Для использования в качестве компонентов связующего пригодны само масло из скорлупы орехов кешью, особенно техническое масло из скорлупы орехов кешью, полученные из него компоненты, более конкретно кардол и карданол, а также их смеси и их олигомеры, которые остаются, например, в кубе ректификационной колонны после дистилляции масла из скорлупы орехов кешью. Возможно использование этих соединений технического качества. Предпочтительно использовать смесь, образующуюся при дистилляции масла из скорлупы орехов кешью смесь и состоящую, по существу, из карданола и кардола, которую также называют "жидкостью из скорлупы орехов кешью" (CNSL). Содержащиеся в боковых цепях двойные связи карданола и кардола могут быть частично или полностью преобразованы с помощью гидроксильных групп, эпоксигрупп, галогенов, ангидридов кислот, дициклопентадиена или водорода. Эти группы могут, в свою очередь, быть восстановлены с помощью нуклеофилов. В многоосновных производных масла из скорлупы орехов кешью фенольные OH-группы также могут быть полностью или частично дериватизированы, например посредством присоединения этиленоксидных или пропиленоксидных элементов. Эти производные масла из скорлупы орехов кешью согласно настоящему изобретению также могут быть добавлены в композицию формовочной смеси.

Масло из скорлупы орехов кешью или соединения, являющиеся производными из него, могут содержаться в связующем в качестве отдельных компонентов. Эти компоненты действуют как химически активный растворитель, который при отверждении связующего включается в процессе химической реакции в образующийся сшитый полимер. При такой форме осуществления композиции формовочной смеси согласно настоящему изобретению удастся, в частности, достичь высокой стабильности формованного изделия при повышенной температуре. Так, испытательные пластины, изготовленные из такой предпочтительной композиции формовочной смеси, при термической нагрузке обнаруживали меньший прогиб, чем испытательные пластины, изготовленные с использованием аналогичного связующего, но без добавления к связующему масла из скорлупы орехов кешью.

Предпочтительно по меньшей мере один компонент масла из скорлупы орехов кешью и/или по меньшей мере одно производное масла из скорлупы орехов кешью образует по меньшей мере часть полиольного компонента. В этой форме осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один компонент масла из скорлупы орехов кешью и/или по меньшей мере одно производное масла из скорлупы орехов кешью добавляют во время синтеза полиольного компонента, так что эти вещества встраиваются в полиольный компонент во время синтеза. Синтез полиольного компонента проводят известным способом, причем по меньшей мере один компонент масла из скорлупы орехов кешью и/или по меньшей мере одно производное масла из скорлупы орехов кешью можно добавить к реакционной смеси уже в начале синтеза или в более поздний момент времени в процессе синтеза.

Особо предпочтительно полиольный компонент образуется в результате конденсации фенольного компонента и оксокомпонента, причем масло из скорлупы орехов кешью, по меньшей мере один компонент масла из скорлупы орехов кешью и/или по меньшей мере одно производное масла из скорлупы орехов кешью образует по меньшей мере часть фенольного компонента.

Синтез полиольного компонента при этом проводят способом, описанным выше для получения фенольной смолы, но, кроме фенольного компонента, в качестве других компонентов добавляют масло из скорлупы орехов кешью, по меньшей мере один компонент масла из скорлупы орехов кешью и/или по меньшей мере одно производное масла из скорлупы орехов кешью. В качестве фенольного компонента могут быть использованы вышеописанные фенолы, а в качестве оксокомпонента - вышеописанные альдегиды.

Доля масла из скорлупы орехов кешью, по меньшей мере одного компонента масла из скорлупы орехов кешью и/или по меньшей мере одного производного масла из скорлупы орехов кешью в фенольном компоненте предпочтительно составляет 0,5-20 мас.%, особо предпочтительно от 0,75 до 15 мас.%, еще более предпочтительно от 1 до 10 мас.%.

Масло из скорлупы орехов кешью, его компоненты или производные могут быть добавлены к реакционной смеси в любой момент времени во время синтеза. Предпочтительно добавление осуществляют уже в начале синтеза.

Масло из скорлупы орехов кешью, компоненты масла из скорлупы орехов кешью и производные масла из скорлупы орехов кешью могут также быть добавлены к изоцианатному компоненту, при этом они могут также вступать в реакцию с частью изоцианатных групп.

Для получения композиции формовочной смеси можно сначала объединить компоненты системы связующего и затем добавить связующее к огнеупорному основному формовочному материалу. Однако можно также одновременно или последовательно добавить компоненты связующего к огнеупорному основному формовочному материалу. Чтобы получить однородную смесь компонентов композиции формовочной смеси, можно использовать стандартные способы. При необходимости можно добавить к композиции формовочной смеси другие стандартные составные части, такие как оксид железа, измельченные льняные волокна, гранулы древесной муки, деготь и тугоплавкие металлы.

В качестве другого предмета изобретение относится к способу изготовления формованного изделия, включающего в себя следующие стадии:

- приготовление вышеописанной композиции формовочной смеси;
- формование композиции формовочной смеси с получением формованного изделия;
- отверждение формованного изделия за счет добавления катализатора отверждения.

При изготовлении формованного изделия вначале, как описано выше, связующее смешивают с огнеупорным основным формовочным материалом с получением композиции формовочной смеси. Если изготовление формованного изделия должно осуществляться PU-No-Bake-способом, то к композиции формовочной смеси сразу можно добавить подходящий катализатор. При этом предпочтительно к композиции формовочной смеси добавляют жидкие амины. Эти амины предпочтительно имеют значение pK_b от 4 до 11. Примерами подходящих катализаторов являются 4-алкилпиридины, у которых алкильная группа содержит от 1 до 4 атомов углерода, изохинолин, арилпиридины, такие как фенилпиридин, пиридин, акрилин, 2-метоксипиридин, пиридазин, 3-хлорпиридин, хинолин, н-метилимидазол, 4,4'-дипиридин, фенилпропилпиридин, 1-метилбензимидазол, 1,4-тиазин, N,N-диметилбензиламин, триэтиламин, трибензиламин, N,N-диметил-1,3-пропандиамин, N,N-диметилэтанолламин и триэтанолламин. При необходимости катализатор может быть разбавлен инертным растворителем, например 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-дизобутиратом или сложным эфиром жирной кислоты. Количество до-

бавляемого катализатора выбирают в диапазоне от 0,1 до 15 мас.% от массы полиольного компонента.

Затем композицию формовочной смеси с помощью стандартных средств помещают в форму и там уплотняют. После этого композицию формовочной смеси отверждают с получением формованного изделия. При отверждении формованное изделие предпочтительно должно сохранять свою внешнюю форму.

Согласно следующей предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения отверждение осуществляется в соответствии с PU-Cold-Box-способом. Для этого через сформованную композицию формовочной смеси пропускают газообразный катализатор. В качестве катализатора могут быть использованы стандартные катализаторы из области Cold-Box-способа. Особо предпочтительно в качестве катализаторов используют амины, наиболее предпочтительно диметилэтиламин, диметил-н-пропиламин, диметилизопропиламин, диметил-н-бутиламин, триэтиламин и триметиламин в их газообразных формах или в виде аэрозоля.

Изготовленное таким способом формованное изделие может иметь любую форму, которая обычно используется в области литейной промышленности. В предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения формованное изделие имеет форму литейной формы или литейных стержней.

Кроме того, изобретение относится к формованному изделию, которое может быть получено с использованием вышеописанного способа. Оно отличается высокой механической стабильностью и низким образованием дыма при розливе металла.

Кроме того, изобретение относится к применению этого формованного изделия для литья из металлов, более конкретно - для литья из железа и алюминия.

Далее изобретение будет разъяснено более подробно на основании предпочтительных форм его осуществления.

Описание примеров осуществления изобретения

Пример 1. Синтез фенольной смолы.

В реакционный сосуд, оборудованный обратным холодильником, термометром и мешалкой, было загружено 1770,6 г фенола, 984,3 г параформальдегида (91%), 1,5 г цинка ацетата дигидрата и 279,6 г н-бутанола. При перемешивании температуру смеси повысили до 105-150°C и смесь выдерживали при этой температуре до тех пор, пока не достигали показателя преломления (при 25°C), равного примерно 1,5590. Затем холодильник заменяли дистилляционным мостиком, а температуру в течение 1 ч повышали до 124-126°C. При этой температуре производилась дистилляция до достижения показателя преломления (при 25°C), равного примерно 1,5940. Затем дистилляцию продолжали при пониженном давлении до тех пор, пока показатель преломления (25°C) смеси не становился равным примерно 1,6000. Выход составил 78%.

Пример 2. Приготовление связующего.

Полиольный компонент (компонент 1 связующего).

С использованием фенольной смолы, полученной в примере 1, были получены полиольные компоненты, указанные в табл. 1.

Таблица 1
Состав полиольных компонентов (компонент 1 связующего) (в мас.%)

	Не согласно настоящему изобретению					Согласно настоящему изобретению					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11
Фенольная смола	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5
Метиловый эфир жирных кислот рапсового масла	32						16				
Изопропил-лаурат		32						16			
2-этилгексил-2-этилгексаноат			32						16		
Тетраэтил-ортосиликат				32						16	
DBE					32						16
2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутират						32	16	16	16	16	16
Силан	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Изоцианатный компонент (компонент 2 связующего).

Из полимерного технического 4,4'-метилендифенилдиизоцианата (MDI) были получены полиизоцианатные компоненты, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Состав полиизоцианатных компонентов (компонент 2 связующего) (в мас.%)

	Не согласно настоящему изобретению					Согласно настоящему изобретению					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11
Полимерный технический 4,4'-MDI	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Метиловый эфир жирных кислот рапсового масла	20						10				
Изопропил-лаурат		20						10			
2-этилгексил-2-этилгексаноат			20						10		
Тетраэтил-ортосиликат				20						10	
DBE					20						10
2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутират						20	10	10	10	10	10

Пример 3. Изготовление образцов для испытаний.

К 100 мас.част. кварцевого песка Н32 (производства компании Quarzwerke, Фрехен) поочередно было добавлено по 0,8 мас.част. растворов фенольных смол, приведенных в табл. 1, и полиизоцианатных компонентов, указанных в табл. 2, и интенсивно перемешано в лабораторной мешалке (компания Vogel und Schemann AG, Хан, Германия). После перемешивания смеси в течение 2 мин композиции формовочной смеси были загружены в накопительный бункер пескострельной машины (компания Roperwerke, Giessereimaschinen GmbH, Фирсен, Германия) и с помощью сжатого воздуха (4 бар) перенесены в формовочный инструмент. Формованные изделия были отверждены посредством пропускания 1 мл триэтиламина (2 с, давление 2 бар, затем в течение 10 с продувание воздухом).

В качестве образцов для испытаний были изготовлены прямоугольные испытательные пластины с размерами 220×22,36×22,36 мм - так называемые испытательные пластины по Георгу Фишеру.

Для определения значений предела прочности при изгибе испытательные пластины вкладывали в аппарат для испытаний на прочность по Георгу Фишеру, оборудованный устройством для приложения силы в трех точках (DISA-Industrie AG, Шаффхаузен, Швейцария), и измеряли силу, вызывавшую разрушение испытательной пластины.

Значения предела прочности при изгибе измеряли по следующей схеме:

непосредственно после изготовления пластин;

после 24 ч хранения при комнатной температуре;

после 24 ч хранения при относительной влажности воздуха, равной 98%.

Кроме того, была испытана устойчивость образцов для испытаний к водной формовочной краске. Для этого испытательные пластины через 10 мин после их изготовления на 3 с погружали в формовочную краску на водной основе Miratec® DC 3 (ASK-Chemicals GmbH, Хилден, Германия) и после этого выдерживали в течение 30 мин при комнатной температуре. Часть испытательных пластин, покрытых формовочной краской, испытывали на прочность после 30 мин хранения при комнатной температуре. Другую часть испытательных пластин после 30 мин хранения при комнатной температуре в течение 30 мин сушили при 150°C. После охлаждения до комнатной температуры эти испытательные пластины также испытывали на прочность.

Результаты испытания на прочность сведены в табл. 3.

Таблица 3

Испытания на прочность											
	Не согласно настоящему изобретению					Согласно настоящему изобретению					
Компонент 1	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11
Компонент 2	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11
Значения прочности Н/см ²											
Сразу же	145	110	115	150	110	175	180	200	175	160	135
Через 24 часа	460	415	410	440	440	490	500	495	470	455	440
Через 24 часа при отн. влажности воздуха 98%	300	310	315	305	215	335	350	365	345	315	245
Формовочная краска на водной основе (значение во влажном состоянии)	320	295	310	315	270	325	325	330	320	310	295
Формовочная краска на водной основе (высушенная пластина)	470	455	455	480	480	510	535	530	525	500	490

Испытательные пластины, при изготовлении которых была использована система связующего, содержащая 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутират, обнаруживают большую прочность. Более высокие значения прочности сохраняются, если в качестве растворителя используется только 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутират. Однако более высокие значения прочности сохраняются и в том случае, если растворитель содержит сложные эфиры жирных кислот, обнаруживающие среднюю полярность, или сложные эфиры с высокой полярностью, а также двухосновный эфир или тетраэтилортосиликат.

Пример 4. Влияние доли 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутирата в растворителе.

Влияние других растворителей было исследовано на примере изопропиллаурата, который использовали в различных количествах в дополнение к 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутирату. Состав полиольных компонентов, использованных для изготовления испытательных пластин, приведен в табл. 4. Состав полиизоцианатных компонентов приведен в табл. 5.

Таблица 4

Состав полиольных компонентов (в мас.%)					
	A2	A12	A8	A13	A6
Фенольная смола	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5
Изопропиллаурат	32	22,4	16	9,6	
2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутират		9,6	16	22,4	32
Силан	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Таблица 5

Состав полиизоцианатных компонентов (в мас.%)

	B2	B12	B8	B13	B6
Полимерный технический 4,4'-MDI	80	80	80	80	80
Изопропиллаурат	20	14	10	6	
2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутират		6	10	14	20

Испытание на прочность.

Испытательные пластины были изготовлены аналогично примеру 3 и испытаны на прочность. Результаты приведены в табл. 6.

Таблица 6

Испытания на прочность при использовании смешанных растворителей

Компонент 1	A2	A12	A8	A13	A6
Компонент 2	B2	B12	B8	B13	B6
Значения прочности Н/см ²					
Сразу же	110	190	200	200	175
Через 24 часа	415	450	495	485	490
Через 24 часа при отн. влажности воздуха 98%	310	360	365	340	335
Формовочная краска на водной основе (значение во влажном состоянии)	295	310	330	335	325
Формовочная краска на водной основе (высушенная пластина)	455	500	530	490	510

Результаты.

Уже небольшая доля 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутирата, наряду со сложным эфиром жирной кислоты, влияет на повышение прочности испытательной пластины.

Пример 5. Применение 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутирата в смеси с растворителями с различной полярностью.

Аналогично примеру 1 были изготовлены пластины по Георгу Фишеру. Состав полиольных компонентов приведен в табл. 7, а состав полиизоцианатных компонентов - в табл. 8.

Таблица 7

Состав полиольных компонентов (в мас.%)

	A14	A15	A16	A17	A18	A19
Фенольная смола	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5
Изопропиллаурат	19,8	11	2,2	19,8	11	2,2
DBE	10	10	10			
Тетраэтилортосиликат				10	10	10
2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутират	2,2	11	19,8	2,2	11	19,8
Силан	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Таблица 8

Состав полиизоцианатных компонентов (в мас.%)

	B14	B15	B16	B17	B18	B19
Фенольная смола	80	80	80	80	80	80
Изопропиллаурат	9	5	1	9	5	1
DBE	10	10	10			
Тетраэтилортосиликат				10	10	10
2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутират	1	5	9	1	5	9

Аналогично примеру 3 была определена прочность испытательных пластин. Результаты испытания на прочность приведены в табл. 9.

Таблица 9

Результаты испытания на прочность

Компонент 1	A14	A15	A16	A17	A18	A19
Компонент 2	B14	B15	B16	B17	B18	B19
Значения прочности Н/см ²						
Сразу же	210	190	195	170	200	210
Через 24 часа	490	495	485	485	480	495
Через 24 часа при отн. влажности воздуха 98%	340	330	345	300	305	305
Формовочная краска на водной основе (значение во влажном состоянии)	305	295	305	260	275	275
Формовочная краска на водной основе (высушенная пластина)	510	520	520	475	470	455

Результат.

Если в системе связующего, кроме 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутирата, используются сложные эфиры жирных кислот или высокополярные растворители, то также наблюдается повышение прочности испытательных пластин.

Пример 6. Исследование дымообразования.

Аналогично примеру 3 были изготовлены испытательные пластины с использованием связующих, указанных в табл. 10. Испытательные пластины на 1 мин помещали в печь при 650°C. После извлечения испытательных пластин определяли дымообразование напротив темного фона и субъективно оценивали его в баллах от 10 (очень сильное) до 1 (почти незаметное). Результат приведен в табл. 10.

Таблица 10

Оценка дымообразования

Компонент 1	A2	A8	A6	A15
Компонент 2	B2	B8	B6	B15
Оценка	10	8	5	4

За счет использования 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутирата можно снизить дымообразование.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

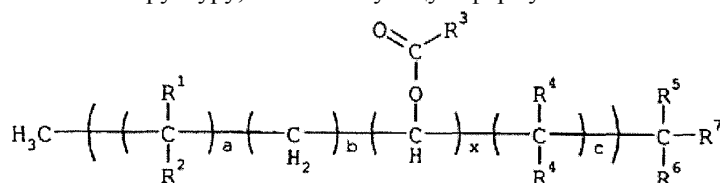
1. Композиция формовочной смеси для изготовления формованных изделий для литейной промышленности, содержащая, по меньшей мере:

огнеупорный основной формовочный материал, в котором по меньшей мере 70 мас.% материала имеет размер частиц ≤ 290 мкм, определенный посредством ситового анализа; и

систему связующего на основе полиуретана, которая содержит полиизоцианатный компонент, полиольный компонент и сложный диэфир карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола в количестве не менее 3 мас.% от массы системы связующего, а также ароматический растворитель в количестве менее 10 мас.% от массы системы связующего.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что доля сложного диэфира карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола в системе связующего составляет более 5%.

3. Композиция по п.1 или 2, отличающаяся тем, что сложный диэфир карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола имеет структуру, соответствующую формуле



где в каждом случае независимо друг от друга радикалы имеют следующие значения:

R^1, R^7 - H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$, $\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$;

$\text{R}^2, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ - H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 ;

R^3 - насыщенный, ненасыщенный или ароматический углеводородный радикал с 1-19 атомами углерода, в котором один или более атомов водорода могут быть замещены;

a, b, c - целое число от 0 до 4;

x - 0, 1 или 2;

причем по меньшей мере один из радикалов R^1 , R^2 и R^4 не является атомом водорода;

если R^1 и R^7 представляют собой $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$ и $\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$, то x=0; и

сумма a+b+c составляет не менее 2.

4. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что сложный диэфир карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола является 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутиратом.

5. Композиция по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что система связующего на основе полиуретана содержит по меньшей мере один сложный эфир жирной кислоты.

6. Композиция по п.4, отличающаяся тем, что доля по меньшей мере одного сложного эфира жирной кислоты в системе связующего на основе полиуретана составляет менее 90 мас.%.

7. Композиция по п.5 или 6, отличающаяся тем, что сложный эфир жирной кислоты является метиловым эфиром, бутиловым эфиром и/или изопропиловым эфиром.

8. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что полиольный компонент получен посредством конденсации фенольного компонента и оксокомпонента.

9. Композиция по п.8, отличающаяся тем, что оксокомпонент образован альдегидом.

10. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что полиольный компонент образован бензилэфирной смолой.

11. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что изоцианатный компонент является алифатическим, ароматическим или гетероциклическим изоцианатом, содержащим по меньшей мере две изоцианатные группы в молекуле, или его олигомером или полимером.

12. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что содержит систему связующего в количестве от 0,5 до 10 мас.% от массы огнеупорного основного формовочного материала.

13. Способ изготовления литейной формы для литейной промышленности, характеризующийся следующими стадиями:

приготовление композиции формовочной смеси, содержащей, по меньшей мере:

огнеупорный основной формовочный материал и

систему связующего на основе полиуретана, которая содержит полиизоцианатный компонент, полиольный компонент и сложный диэфир карбоновой кислоты и разветвленного алкандиола в количестве не менее 3 мас.% от массы системы связующего, а также ароматический растворитель в количестве менее 10 мас.% от массы системы связующего;

формование композиции формовочной смеси с получением литейной формы;

отверждение литейной формы путем добавления катализатора отверждения.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что катализатор отверждения добавляют в газообразной форме.

15. Способ по п.13 или 14, отличающийся тем, что отверждение осуществляют, по существу, при комнатной температуре.
16. Способ по п.13, отличающийся тем, что композиция формовочной смеси является композицией по любому из пп.2-12.
17. Литейная форма для литейной промышленности, изготовленная способом по любому из пп.13-16.
18. Применение литейной формы по п.17 для литья металлов.

