



(51) МПК  
*C08G 18/54* (2006.01)  
*C08G 18/18* (2006.01)  
*C08G 18/79* (2006.01)  
*C08K 3/34* (2006.01)  
*B22C 1/22* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2013127600/04, 17.11.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 17.11.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
 18.11.2010 DE 10 2010 051 567.1

(43) Дата публикации заявки: 27.12.2014 Бюл. № 36

(45) Опубликовано: 27.03.2016 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2003173055 A1, 18.09.2003. EP 0417600 A2, 20.03.1991. RU 2008109321 A, 20.09.2009. RU 2275390 C2, 27.04.2006. EA 5844 B1, 30.06.2005.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 18.06.2013

(86) Заявка РСТ:  
 DE 2011/001996 (17.11.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:  
 WO 2012/097766 (26.07.2012)

Адрес для переписки:

123242, Москва, Кудринская площадь, 1, а/я 35,  
 "Михайлюк, Сороколат и партнеры-патентные  
 поверенные"

(72) Автор(ы):

**КОРНЕЛИССЕН Карстен (DE),  
 КОХ Дитер (DE),  
 ПРИБЕ Кристиан (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

**АСК КЕМИКАЛЗ ГМБХ (DE)**

**(54) СВЯЗУЮЩЕЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕРЖНЕЙ И ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИЗОЦИАНАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ УРЕТОНИМИНОВУЮ И/ИЛИ КАРБОДИИМИДНУЮ ГРУППУ, СМЕСЬ ФОРМОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩАЯ УКАЗАННОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ, И СПОСОБ ПРИМЕНЕНИЯ УКАЗАННОГО СВЯЗУЮЩЕГО**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к связующему на основе полиуретана с применением изоцианатов, содержащих уретониминовые и/или карбодиимидные группы для получения стержней и литейных форм, к смеси формовочных материалов, содержащей связующее, и к способу применения связующего для получения литейных форм. Описано связующее для смесей формовочных материалов, содержащее: (А) одно или несколько полиольных

соединений, содержащих по меньшей мере 2 гидроксигруппы на молекулу, включающих по меньшей мере одну фенольную смолу в качестве полиольного соединения; и (В) одно или несколько изоцианатных соединений, содержащих по меньшей мере 2 изоцианатные группы на молекулу, включающих по меньшей мере одно изоцианатное соединение по меньшей мере с 2 изоцианатными группами на молекулу, дополнительно содержащее по меньшей мере

одну уретониминовою группу и/или карбодииимидную группу на молекулу. Также описаны смесь формовочных материалов, содержащая указанное связующее и основной жаростойкий материал для форм, и способ получения формованного изделия в виде литейной формы или в виде стержня, включающий этапы, на которых: (i) смешивают основные жаростойкие материалы для форм с вышеописанным связующим; (ii) вводят смесь формовочных материалов или ее ингредиенты в пресс-форму; (iii) отверждают смесь формовочных материалов

в пресс-форме так, чтобы получить цельную форму; и (iv) затем отделяют отвержденную форму от пресс-формы и необязательно дополнительно отверждают ее, тем самым получают отвержденное формованное изделие. Технический результат - обеспечение смеси формовочных материалов, с помощью которой формованные изделия для литейной промышленности могут быть получены с меньшими выбросами в окружающую среду. 3 н. и 19 з.п. ф-лы, 5 табл., 16 пр.

R U 2 5 7 8 6 0 3 C 2

R U 2 5 7 8 6 0 3 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08G 18/54* (2006.01)  
*C08G 18/18* (2006.01)  
*C08G 18/79* (2006.01)  
*C08K 3/34* (2006.01)  
*B22C 1/22* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013127600/04, 17.11.2011

(24) Effective date for property rights:  
17.11.2011

Priority:

(30) Convention priority:  
18.11.2010 DE 10 2010 051 567.1

(43) Application published: 27.12.2014 Bull. № 36

(45) Date of publication: 27.03.2016 Bull. № 9

(85) Commencement of national phase: 18.06.2013

(86) PCT application:  
DE 2011/001996 (17.11.2011)

(87) PCT publication:  
WO 2012/097766 (26.07.2012)

Mail address:

123242, Moskva, Kudrinskaja ploshchad, 1, a/ja 35,  
"Mikhajljuk, Sorokolat i partnery-patentnye  
poverennye"

(72) Inventor(s):

**CORNELISSEN Carsten (DE),  
KOCH Diether (DE),  
PRIEBE Christian (DE)**

(73) Proprietor(s):

**ASK CHEMICALS GMBH (DE)**

(54) **POLYURETHANE-BASED BINDER FOR OBTAINING RODS AND CAST MOULDS WITH APPLICATION OF ISOCYANATES, CONTAINING URETONIMINE AND/OR CARBODIIMIDE GROUP, MIXTURE OF MOULDING MATERIALS, CONTAINING SAID BINDER, AND METHOD FOR APPLICATION OF SAID BINDER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: claimed invention relates to polyurethane-based binder with application of isocyanates, which contain uretonimine and/or carbodiimide groups for obtaining rods and cast moulds, to mixture of moulding materials, containing binder, and to method for application of binder for obtaining cast moulds. Described is binder for mixtures of moulding materials, which contains: (A) one or several polyol compounds, containing at least 2 hydroxy groups per molecule, including at least one phenolic resin as polyol compound; and (B) one or several isocyanate compounds, containing at least 2 isocyanate groups per molecule, including at least one isocyanate compound at least with 2 isocyanate groups per molecule, additionally containing at least one uretonimine group

and/or carbodiimide group per molecule. Also described are: mixture of moulding materials, containing said binder and main heat-resistant material for moulds, and method for obtaining moulded product in form of cast moulds or in form of rod, including stages at which: (i) main heat-resistant materials for moulds are mixed with said binder; (ii) mixture of moulding materials or its ingredients are introduced into press mould; (iii) mixture of moulding materials is cured in press mould to obtain integral mould; and (iv) then cured mould is separated from press mould and optionally additionally cured, thus obtaining cured moulded product.

EFFECT: provision of mixture of moulding materials, which makes it possible to obtain moulded products for foundry industry with lower emissions into the environment.

R U 2 5 7 8 6 0 3 C 2

R U 2 5 7 8 6 0 3 C 2

Настоящее изобретение относится к связующему на основе полиуретана с применением изоцианатов, содержащих уретониминную и/или карбодиимидную группы, для получения стержней и литейных форм, к смеси формовочных материалов, содержащих данное связующее, и к способу применения связующего для получения

5 литейных форм.

Способ получения стержней, который стал известен под названием "способ изготовления стержней в холодных ящиках" или "способ Ashland", достиг большого значения в литейном производстве. Для этой цели применяют двухкомпонентные полиуретановые системы для связывания основного жаростойкого материала для форм.

10 Полиольный компонент состоит из полиола, содержащего по меньшей мере две ОН группы на молекулу, изоцианатный компонент состоит из диизоцианата/полиизоцианата, содержащего по меньшей мере две NCO группы на молекулу. Связующее отверждают с помощью основных катализаторов. Жидкие основания могут быть примешаны к связующему перед литьем для того, чтобы вызвать реакцию двух компонентов между

15 собой (US № 3676393). Другим вариантом является пропускание газообразных третичных аминов через смесь формовочный материал/связующее после формования (US № 3409579).

Согласно US № 3676392 и US № 3409579 в качестве полиолов применяют фенольные смолы, которые получают путем конденсации фенолов с альдегидами, предпочтительно формальдегидом, в жидкой фазе при температурах до приблизительно 130°C в присутствии ионов металлов в каталитических концентрациях.

В US № 3485797 подробно описывают получение таких фенольных смол. Кроме незамещенного фенола возможно применение замещенных фенолов, предпочтительно о-крезола и п-нонилфенола (смотри, например, в US № 4590229). Согласно EP 0177871

25 А2 модифицированные фенольные смолы, содержащие группы алифатического одноатомного спирта с 1-8 атомами углерода, можно применять в качестве другого компонента реакции. Алкоксилирование предназначено для того, чтобы предать связующим повышенную термостойкость.

Растворители, которые применяют в качестве полиольного компонента, представляют собой, главным образом, смеси высококипящих полярных растворителей (таких как сложные эфиры и кетоны) и высококипящих ароматических углеводородов. В отличие от этого, изоцианаты предпочтительно растворяют или переносят в высококипящие ароматические углеводороды.

В US № 6883587 В2 описывают связующие, которые содержат мономерные карбодиимиды в изоцианатном компоненте. Такие карбодиимиды применяют для улучшения влагостойкости. Структура мономерных карбодиимидов представляет собой  $R^1-N=C=N-R^2$ , где каждый  $R^1$  и  $R^2$  означает водород, алкил, алкенил, циклоалкил, арил, нафтил, алкилзамещенный арил или аралкил.

Существует большой интерес к снижению выбросов в окружающую среду во время получения стержней, расположения стержней и литья в формы. Это не только интерес к защите окружающей среды и интерес к технике безопасности, но также к повышению коэффициента использования оборудования, например, при литье в кокиль, за счет уменьшения образования конденсата и, следовательно, увеличенным интервалам очистки. Таким образом, для снижения количества выбросов в окружающую среду при

40 получении стержня или формы, сушке стержня или формы и литье в формы со стержнями желательно уменьшить количество материала, который может быть пиролизирован, т.е. связующего, которое применяют, при этом, тем не менее, сохраняя требуемые свойства.

С точки зрения прочности, внимание должно быть уделено, в частности достаточным

исходным прочностям, в частности, если отдельные формы собирают в составные стержневые пакеты непосредственно сразу после получения с применением (полу) автоматических систем или вставляют в многократные металлические формы.

5 В связи с этим целью настоящего изобретения является обеспечение смеси формовочных материалов, с помощью которой формованные изделия для литейной промышленности могут быть получены с меньшими выбросами в окружающую среду (конденсаты) по сравнению с формованными изделиями, которые получены с применением смеси формовочных материалов, которая обеспечена традиционным связующим.

10 Данная цель была достигнута в варианте осуществления по п. 1 и по остальным независимым пунктам формулы изобретения. Преимущественные варианты осуществления являются предметом зависимых пунктов формулы изобретения или описаны ниже.

15 Настоящее изобретение относится к связующему для смесей формовочных материалов, содержащему:

(А) одно или несколько полиольных соединений, содержащих по меньшей мере 2 гидроксигруппы на молекулу, включающих или состоящих из по меньшей мере одной фенольной смолы в качестве полиольного соединения, и

20 (В) одно или несколько изоцианатных соединений, содержащих по меньшей мере 2 изоцианатные группы на молекулу, включающих по меньшей мере одно изоцианатное соединение по меньшей мере с 2 изоцианатными группами на молекулу, дополнительно содержащее по меньшей мере одну уретониминную группу или по меньшей мере одну карбодиимидную группу, или обе, на молекулу.

25 Неожиданно было обнаружено, что применение изоцианатов, содержащих уретониминную и/или карбодиимидную группу(ы), значительно снижает образование конденсата. Данный результат достигается как в изоцианатных составах с растворителем, так и без растворителя.

Связующее предпочтительно применяют в форме двух- или многокомпонентной системы, содержащей по меньшей мере

30 (а) один полиольный компонент, который по сути не содержит изоцианатные соединения и содержит полиольное соединение(я) (А), и

(б) изоцианатный компонент, который по сути не содержит полиольные соединения и содержит изоцианатное соединение(я) (В).

35 Настоящее изобретение дополнительно относится к смесям формовочных материалов, содержащих основные жаростойкие материалы для форм и 0,2-5 вес. %, предпочтительно 0,3-4 вес. %, особенно предпочтительно 0,4-3 вес. % связующего по настоящему изобретению по отношению к весу основных жаростойких материалов для форм.

40 Основные жаростойкие материалы для форм, которые можно применять, включают, например, кремнистый песок, цирконовый песок, хромитовый песок, оливин, шамот и боксит. Кроме того, можно применять основные материалы для форм, полученные синтетически, в частности полые шарики силиката алюминия (известные как микросферы), стеклянные шарики, стеклянные гранулы или сферические керамические основные материалы для форм, известные под названием "Cerabeads" или "Carbo Accucast". Также возможны смеси указанных жаростойких материалов. Основные жаростойкие материалы для форм применяют, в частности в форме текучих порошков.

45 Настоящее изобретение также относится к способу получения отвержденного формованного изделия, например, формованной детали или стержня, включающий этапы, на которых:

(а) смешивают основные жаростойкие материалы для форм со связующим по настоящему изобретению в связывающем количестве 0,2-5 вес. % связующего, предпочтительно 0,3-4 вес. %, особенно предпочтительно 0,4-3 вес. % по отношению к количеству основных жаростойких материалов для форм в виде смеси формовочных

5 материалов;

(b) вводят смесь формовочных материалов, полученную на этапе (а), в пресс-форму;

(с) отверждают смесь формовочных материалов в пресс-форме, необязательно путем добавления катализатора, таким образом, чтобы получить цельную форму; и

(d) затем отделяют отвержденную форму от пресс-формы и необязательно  
10 дополнительно отверждают ее, в результате чего получают твердую, жесткую, отвержденную форму для литья.

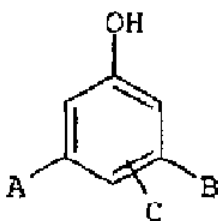
Полиольный компонент содержит, в частности фенол-альдегидные смолы или состоит из них, которые в настоящем изобретении называют кратко фенольные смолы. Все традиционно применяемые фенольные соединения являются подходящими для получения  
15 фенольных смол. Кроме того, можно применять незамещенные фенолы, замещенные фенолы или их смеси. Фенольные соединения предпочтительно являются замещенными в обоих орто-положениях или в одном орто-положении и пара-положении. Любые оставшиеся атомы углерода кольца могут быть замещены. Выбор заместителя особо не ограничен при условии, что заместитель не оказывает отрицательного воздействия  
20 на реакцию фенола с альдегидом. Примеры замещенных фенолов включают алкилзамещенные, алкоксизамещенные, арилзамещенные и арилоксизамещенные фенолы.

Например, заместители, указанные выше, содержат от 1 до 26, предпочтительно от 1 до 15 атомов углерода. Примеры подходящих фенолов включают о-крезол, м-крезол,  
25 п-крезол, 3,5-ксиленол, 3,4-ксиленол, 3,4,5-триметилфенол, 3-этилфенол, 3,5-диэтилфенол, п-бутилфенол, 3,5-дибутилфенол, п-амилфенол, циклогексилфенол, п-октилфенол, п-нонилфенол, карданол, 3,5-дициклогексилфенол, п-кротилфенол, п-фенилфенол, 3,5-диметоксифенол и п-феноксифенол. Особенно предпочтительным является собственно фенол. Продукты, полученные путем высокой конденсации фенола, в частности  
30 бисфенол А, также являются подходящими. Кроме того, многоатомные фенолы, содержащие более чем одну фенольную гидроксильную группу, также являются подходящими. Предпочтительные многоатомные фенолы содержат от 2 до 4 фенольных гидроксильных групп. Конкретные примеры подходящих многоатомных фенолов включают катехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, флороглюцин, 2,5-  
35 диметилрезорцин, 4,5-диметилрезорцин, 5-метилрезорцин или 5-этилрезорцин.

Также возможно применение смесей различных одноатомных и многоатомных, и/или замещенных, и/или конденсированных фенольных компонентов для получения полиольного компонента.

В одном варианте осуществления фенолы общей формулы I:

40



45

применяют для получения фенольных смол, где А, В и С независимо друг от друга выбирают из: атома водорода, разветвленного или неразветвленного алкильного

радикала, который может содержать 1-26, предпочтительно 1-15 атомов углерода, например, разветвленного или неразветвленного алкокси радикала, который может содержать 1-26, предпочтительно 1-15 атомов углерода, например, разветвленного или неразветвленного алкеноксид радикала, который может содержать 1-26, предпочтительно 1-15 атомов углерода, например, или арильной, или алкиларильной группы, такой как, например, бисфенилы.

Альдегиды, которые являются подходящими для получения фенольных смол, включают альдегиды формулы:



где R обозначает атом водорода или углеводородный радикал, предпочтительно содержащий 1-8, особенно предпочтительно 1-3 атома углерода. Конкретные примеры включают формальдегид, ацетальдегид, пропиональдегид, фурфуральдегид и бензальдегид. Формальдегид является особенно предпочтительным либо в его водной форме, в виде параформальдегида, или триоксана.

Для того чтобы получить фенольные смолы, применяют по меньшей мере эквивалентное количество альдегида по отношению к количеству фенольного компонента. Молярное соотношение альдегида к фенолу предпочтительно составляет 1:1,0-2,5:1, особенно предпочтительно 1,1:1-2,2:1, еще более предпочтительно 1,2:1-2,0:1.

Фенольную смолу получают по способу, известному специалисту в данной области техники. Фенол и альдегид реагируют в практически безводных условиях, конкретнее, в присутствии ионов двухвалентного металла, при температурах предпочтительно менее 130°C. Полученную в результате воду отгоняют. Для этого в реакционную смесь можно добавлять подходящий азеотропообразователь, например толуол или ксилол, или дистилляцию проводят при пониженном давлении.

Фенольную смолу (полиольный компонент) выбирают так, чтобы была возможна сшивка с изоцианатным компонентом. Фенольные смолы, которые содержат молекулы по меньшей мере с двумя гидроксильными группами (т. е. более чем двумя) в молекуле, являются необходимыми для создания сети.

Особенно подходящие фенольные смолы известны под названием "орто-орто" или "с высоким содержанием ортоизомеров" новолачные смолы, или смолы на основе бензильного эфира. Данные смолы можно получить путем конденсации фенолов с альдегидом в слабокислой среде с применением подходящих катализаторов. Катализаторами являются соли двухвалентных ионов металлов, таких как Mn, Zn, Cd, Mg, Co, Ni, Fe, Pb, Ca и Ba, которые являются подходящими для получения смол на основе бензильного эфира. Ацетат цинка является предпочтительным. Количество, которое применяют, не является критически важным. Обычные количества металлического катализатора составляют 0,02-0,3 вес. %, предпочтительно 0,02-0,15 вес. % по отношению к общему количеству фенола и альдегида.

Такие фенольные смолы описывают, например, в US № 3485797 и EP 1137500 B1, раскрытие которых прямо включено в данный документ посредством ссылки, как в отношении смол, так и в отношении их получения.

Компонент на основе фенольной смолы связующего предпочтительно применяют в виде раствора в органическом растворителе или в комбинации органических растворителей. Растворители, следовательно, могут быть необходимы, например, для того, чтобы поддерживать компоненты связующего в состоянии с достаточно низкой вязкостью. Это может быть необходимо, среди прочего, для того, чтобы достичь однородного сшивания основного жаростойкого материала для форм и его текучести.

Полиизоцианатный компонент связующего по настоящему изобретению содержит:

- по меньшей мере один алифатический, циклоалифатический или ароматический изоцианат, функциональность которого составляет по меньшей мере 2,0 и который содержит по меньшей мере одну уретониминную и/или карбодиимидную группу,

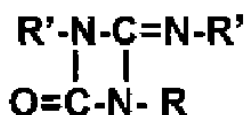
- необязательно один или несколько дополнительных алифатических, циклоалифатических или ароматических полиизоцианатных соединений, предпочтительно содержащих 2-5 изоцианатные группы, которые не содержат уретониминные и карбодиимидные группы, и

- необязательно растворители.

Подходящие полиизоцианаты включают алифатические полиизоцианаты, в частности гексаметилендиизоцианат, алициклические полиизоцианаты, в частности 4,4'-дициклогексилметандиизоцианат и их диметил-производные. Примеры подходящих ароматических полиизоцианатов включают толуол-2,4-диизоцианат, толуол-2,6-диизоцианат, 1,5-нафталендиизоцианат, трифенилметан-триизоцианат, ксилулендиизоцианат и их метил-производные, а также полиметилен-полифенилизоцианаты.

Особенно предпочтительными являются полиизоцианаты, содержащие ароматические группы, еще более предпочтительными являются полиметилен-полифенилполиизоцианаты, в частности технический 4,4'-дифенилметандиизоцианат, то есть 4,4'-дифенилметандиизоцианат, включающий некоторые изомеры (например, 2,4) и высшие гомологи.

Карбодиимид-модифицированные и/или уретонимин-содержащие изоцианаты, применяемые по настоящему изобретению, могут быть получены, например, путем каталитической реакции изоцианатных групп с образованием карбодиимидной группы. Далее такая группа может (частично) реагировать с дополнительными изоцианатными группами с получением уретониминной группы. Для этой цели, например, два диизоцианата реагируют с двумя изоцианатными группами с образованием карбодиимида. Уретониминная группа образуется, когда добавляют другой диизоцианат.



Подходящие модифицированные изоцианаты являются уретонимин- и/или карбодиимид-модифицированными 4,4'-дифенилметандиизоцианатами. Однако другие изоцианаты также являются подходящими. Типичные коммерческие продукты включают Lupranat MM 103 от BASF Polyurethans (карбодиимид-модифицированный 4,4'-дифенилметандиизоцианат) или Suprasec 4102 от Huntsmann (уретонимин-модифицированный MDI). Таковые содержат 10-35 вес. % уретонимин- и/или карбодиимид-модифицированных изоцианатных соединений.

Устойчивость к воздействию низких температур снижают или увеличивают путем внедрения уретониминной и/или карбодиимидной группы.

Изоцианатный компонент может содержать 0,2-35 вес. %, предпочтительно 2-35 вес. % уретонимин- и/или карбодиимид-модифицированных изоцианатных соединений. Согласно одному варианту осуществления, таким образом, объектом настоящего изобретения является диизоцианатное или полиизоцианатное соединение в качестве изоцианатного компонента, в котором соответствующую NCO-группу превращают в карбодиимидную группу путем реакции двух молекул диизоцианата или полиизоцианата, и/или карбодиимидную группу в свою очередь превращают в уретониминную группу путем дополнительной реакции с изоцианатной группой дополнительной молекулы

диизоцианата или полиизоцианата. Продукты реакции в свою очередь, однако, еще содержат по меньшей мере две непрореагировавшие изоцианатные группы на молекулу, и в случае уретониминовой группы, в частности по меньшей мере три не прореагировавшие изоцианатные группы. Диизоцианатным или полиизоцианатным соединением является, в частности, соответствующим образом модифицированный дифенилметандиизоцианат.

Модифицированные изоцианаты являются предпочтительно применяемыми в изоцианатном компоненте с менее 40 вес. % растворителя, предпочтительно с менее 20 вес. % растворителя, в частности менее 10 вес. % растворителя или вообще без растворителя. Однако также возможны применения с использованием больших количеств растворителя.

В основном применяют 10-500 вес. % изоцианатного компонента, предпочтительно 45-300 вес. % по отношению к весу полиольного компонента.

Изоцианатные соединения, включающие модифицированные изоцианаты, предпочтительно применяют в таком количестве, чтобы число изоцианатных групп составляло 80-120% по отношению к числу свободных гидроксильных групп смолы.

Кроме того, ароматические растворители, обогащенные кислородом полярные органические растворители можно применять в качестве растворителей для полиольного соединения, в частности для фенольной смолы. Главным образом, подходящими являются сложные эфиры дикарбоновой кислоты, сложные эфиры гликольэфира, сложные диэфиры гликоля, диэфиры гликоля, циклические кетоны, циклические сложные эфиры (лактоны), циклические карбонаты или сложные эфиры кремниевой кислоты. Предпочтительными являются сложные эфиры дикарбоновой кислоты, циклические кетоны и циклические карбонаты.

Сложные эфиры дикарбоновой кислоты имеют формулу  $R_1OOC-R_2-COOR_1$ , где, независимо друг от друга,  $R_1$  обозначает алкильную группу с 1-12 (предпочтительно 1-6) атомами углерода, и  $R_2$  представляет собой алкиленовую группу с 1-4 атомами углерода. Примеры включают сложные диметилловые эфиры карбоновых кислот, содержащие 4-6 атомов углерода, которые доступны от DuPont, например, под названием эфиры двухосновной кислоты. Сложные эфиры гликольэфира представляют собой соединения формулы  $R_3-O-R_4-OOCR_5$ , где  $R_3$  обозначает алкильную группу с 1-4 атомами углерода,  $R_4$  представляет собой алкиленовую группу с 2-4 атомами углерода и  $R_5$  представляет собой алкильную группу с 1-3 атомами углерода (например, бутилгликольацетат), при этом предпочтительными являются гликольэфирацетаты. Сложные диэфиры гликоля соответственно имеют общую формулу  $R_3COO-R_4-OOCR_5$ , где  $R_3-R_5$  представляют собой таковые, как определено выше, и остальные группы выбирают независимо друг от друга (например, пропиленгликоль диацетат).

Предпочтительными являются диацетаты гликоля.

Диэфиры гликоля могут быть охарактеризованы формулой  $R_3O-R_4-O-R_5$ , где  $R_3-R_5$  представляют собой таковые, как определено выше, и остальные группы выбирают независимо друг от друга (например, диметилловый эфир дипропиленгликоля).

Циклические кетоны, циклические сложные эфиры и циклические карбонаты с 4-5 атомами углерода также являются подходящими (например, пропиленкарбонат). Соответствующие алкильные и алкиленовые группы могут быть разветвленными или неразветвленными.

Сложные эфиры жирных кислот, в частности сложные метиловые эфиры жирных

кислот рапсового масла или сложные бутиловые эфиры олеиновой кислоты, также являются подходящими.

5 Более того, можно применять смягчители/пластификаторы для того, чтобы улучшить гибкость формы или стержня. Таким образом, чтобы предотвратить выход соединений из смеси формовочных материалов или стержня до процесса литья, применяют  
низколетучие соединения, которые, как правило, имеют точку кипения  $>250^{\circ}\text{C}$  при  $25^{\circ}\text{C}$ . Смягчители, которые можно применять, включают, например, фталаты (смотри в US № 3905934), цитраты, адипаты, тримеллитаты, азелаинаты, дикарбоновые кислоты и их сложные эфиры. Сложные эфиры жирных кислот также могут обладать смягчающими  
10 свойствами.

Кроме того, вышеупомянутые ингредиенты, связующие могут содержать добавки, например силаны (в частности, по данным EP 1137500 B1) или внутренние разделительные составы, например жирные спирты (в частности, по данным US № 4602069), высыхающие масла (в частности, по данным US № 4268425) или  
15 комплексообразующие средства (в частности, по данным US № 5447968), или их смеси.

Например, подходящие силаны включают аminosиланы, эпоксисиланы, меркаптосиланы, гидроксисиланы и уреидосиланы, в частности  $\gamma$ -гидроксипропил-триметоксисилан,  $\gamma$ -аминопропил-триметоксисилан, 3-уреидопропил-триэтоксисилан,  $\gamma$ -меркаптопропил-триметоксисилан,  $\gamma$ -глицидоксипропил-триметоксисилан,  $\beta$ -(3,4-эпоксициклогексил)триметоксисилан и N- $\beta$ -(аминоэтил)- $\gamma$ -аминопропил-триметоксисилан.  
20

Таким образом, чтобы получить смесь формовочных материалов, компоненты связующего можно в первую очередь объединять и затем добавлять к основному жаростойкому материалу для форм. Однако также возможно одновременно или  
25 последовательно добавлять компоненты связующего к основному жаростойкому материалу для форм. Для достижения однородности перемешивания компонентов в смеси формовочных материалов можно применять традиционные способы. К тому же смесь формовочных материалов может необязательно содержать другие традиционные ингредиенты, в частности оксид железа, льняные волокна, гранулы из древесных опилок,  
30 смолу и жаростойкие металлы.

Настоящее изобретение дополнительно относится к способу получения формованного изделия, включающего этапы, на которых:

- обеспечивают вышеописанную смесь формовочных материалов;
- формируют смесь формовочных материалов с получением формованного изделия;
- 35 - отверждают формованное изделие путем добавления отверждающего катализатора.

Чтобы получить формованное изделие, в первую очередь связующее смешивают с основным жаростойким материалом для форм с получением смеси формовочных материалов, как описано выше. Если формованное изделие должно быть получено по способу холодного отверждения с применением фенол-уретана, подходящий катализатор  
40 также может быть добавлен ранее в смесь формовочных материалов. Для этой цели в смесь формовочных материалов предпочтительно добавляют жидкие амины. Такие амины предпочтительно имеют значения  $pK_b$  4-11. Примеры подходящих катализаторов включают 4-алкилпиридины, где алкильная группа содержит 1-4 атома углерода, изохинолин, арилпиридины, в частности фенилпиридин, пиридин, акрилин, 2-метоксипиридин, пиридазин, хинолин, n-метилимидазол, 4,4'-дипиридин,  
45 фенилпропилпиридин, 1-метилбензимидазол, 1,4-тиазин, N,N-диметилбензиламин, триэтиламин, трибензиламин, N,N-диметил-1,3-пропандиамин, N,N-диметилэтанолламин, а также триэтанолламин. Катализатор могут необязательно растворять в инертном

растворителе, например 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-диизобутирате или сложном эфире жирной кислоты. Количество катализатора, которое добавляют, выбирают в диапазоне 0,1-15 вес. % по отношению к весу полиольного компонента.

Смесь формовочных материалов затем вводят в форму с применением традиционных средств и уплотняют в ней. Смесь формовочных материалов затем отверждают с образованием формованного изделия. Во время отверждения формованного изделия предпочтительно следует поддерживать его наружную форму.

Согласно дополнительному предпочтительному варианту осуществления отверждение происходит по способу в холодных ящиках с применением PU. Для этой цели газообразный катализатор пропускают через формованную смесь формовочных материалов. В качестве катализатора можно применять традиционные катализаторы из области способа в холодных ящиках. В качестве катализаторов применяют, особенно предпочтительно, амины, еще более предпочтительно диметилэтиламин, диметил-н-пропиламин, диметилизопропиламин, диметил-н-бутиламин, триэтиламин и триметиламин в их газообразных формах или в виде аэрозолей. Формованное изделие, полученное по способу, может, как правило, иметь любую форму, которая является традиционной в области литейного производства. В предпочтительном варианте осуществления формованное изделие присутствует в виде литейных форм или стержней.

Более того, настоящее изобретение относится к формованному изделию, тому, которое можно получить по способу, описанному выше. Данная форма характеризуется высокой механической устойчивостью, улучшенной влагостойкостью, низким выделением дыма и низким образованием конденсата во время литья металла. Настоящее изобретение дополнительно относится к применению данного формованного изделия для литья металла, в частности литья железа и алюминия. Настоящее изобретение будет описано более подробно ниже на основании предпочтительных вариантов осуществления.

#### ТЕСТОВЫЕ ПРИМЕРЫ

К 100 весовым частям кварцевого песка H 32 (Quarzwерke Frechen) последовательно добавили 0,6 вес. % Avesure AL 301 (коммерческий продукт Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH) и изоцианатного компонента (часть 2), соответственно и интенсивно перемешивали в лабораторном смесителе (Vogel und Schemmann AG) в течение 2 минут. После чего смеси формовочных материалов перенесли в накопительную емкость пескометной стержневой машины (Röperwerke Gießereimaschinen GmbH) и ввели в пресс-форму с помощью сжатого воздуха (4 бар). Формованное изделие отверждали путем пропускания газа с 1 мл триэтиламина (2 секунды, давление 2 бар, затем промывка воздухом в течение 10 секунд).

Получили следующие растворы полиизоцианата (полимерный MDI) (каждый в весовых частях или весовых процентах).

Таблица 1

40

Часть 2:	Не по настоящему изобретению	
	V1	V2
PMDI Легкая сольвент-нафта	80 20	100
	По настоящему изобретению	
	E1	E2
Lupranat MM 103 Suprasec 4102	100	100

45

	E3	E4	E5	E6
--	----	----	----	----

Suprasec 4102	80	60	40	20
Легкая сольвент-нафта	20	20	20	20
PMDI		20	40	60

Получение образцов для испытания и определение прочностей на изгиб с применением способа в холодных ящиках с использованием полиуретана

Тестовые формы, которые получили, представляли собой образцы для испытания в виде прямоугольного параллелепипеда с размерами 220 мм x 22,36 мм x 22,36 мм, называемые образцами для испытания Georg Fischer. Для определения прочности на изгиб образцы для испытания вставили в систему для определения прочности материала Georg Fischer, оснащенную устройством для испытаний на трехточечный изгиб (Simpson Technologies GmbH), и измерили силу, которая приводит к разрыву образцов для испытания.

Способ с применением Cogas: систему Cogas применяют для моделирования литья стержня, при этом измеряя полученное количество конденсата и газа во время процесса литья с жидким алюминием.

Во время процесса литья песчаные стержни связаны органическими связующими, связующее загружают с нагреванием жидким алюминием (в температурном диапазоне приблизительно 720°C), откуда его ингредиенты испаряются (например, высоколетучие растворители) или образуют трещины (например, низколетучие растворители и компоненты смолы). Для моделирования указанного процесса литья алюминия при стандартизованных условиях применяли систему Cogas и собирали полученные в результате конденсаты в течение первых 5 минут после погружения в охлаждаемую ловушку.

Ниже в таблицах перечислены прочности на изгиб и количества конденсата согласно способу Cogas.

	По настоящему изобретению		
Добавленное количество части 2:	0,60%	0,60%	0,48%
Прочность Н/см <sup>2</sup>	V1	V2	V2
непосредственно через 10"	180	150	130
непосредственно через 30"	210	190	175
0,5 часа	330	335	270
1 час	340	360	295
2 часа	340	370	275
24 часа	390	355	275
Образование конденсата (мг/100 г стержня)	488	508	463
Пример	1	2	3

	По настоящему изобретению				
Добавленное количество части 2:	0,55%	0,50%	0,45%	0,40%	0,35%
Прочность Н/см <sup>2</sup>	E1	E1	E1	E1	E1
непосредственно через 10"	145	165	175	180	185
непосредственно через 30"	220	225	235	235	235
0,5 часа	415	385	350	320	285
1 час	425	390	365	345	290
2 часа	430	405	380	365	305
24 часа	445	425	405	375	335
Пример	4	5	6	7	8

	По настоящему изобретению			
Добавленное количество части 2:	0,60%	0,60%	0,48%	0,48%
Прочность Н/см <sup>2</sup>	E1	E2	E1	E2

5	непосредственно через 10"	125	115	180	175
	непосредственно через 30"	215	175	230	250
	0,5 часа	430	380	325	365
	1 час	455	425	350	320
	2 часа	505	435	345	360
	24 часа	450	480	400	380
	Образование конденсата (мг/100 г стержня)	460	367	432	329
	Пример	9	10	11	12

Таблица 5					
	По настоящему изобретению				
10	Добавленное количество части 2:	0,60%	0,60%	0,60%	0,60%
	Прочность Н/см <sup>2</sup>	E3	E4	E5	E6
15	непосредственно через 10"	190	180	190	180
	непосредственно через 30"	220	220	230	220
	0,5 часа	340	350	350	330
	1 час	360	350	360	350
	2 часа	380	360	380	370
	24 часа	450	450	480	450
	Образование конденсата (мг/100 г стержня)	375	399	415	238
	Пример	13	14	15	16

В примерах с 1-3 показаны эпюры прочности стержней, которые были произведены с одной частью 2, состоящей исключительно из MDI. По мере того как увеличивали добавляемое количество части 2, как ожидалось, увеличивалась конечная прочность. Однако, неожиданно, исходные прочности (примеры 4-8) увеличивались по мере того, как уменьшали количества уретонимин- и/или карбодиимид-модифицированного изоцианата.

В примерах 1-3 и 9-12 показано прямое сравнение уретонимин-модифицированного и не модифицированного MDI. Это свидетельствует о том, что замена части 2, содержащей растворитель с таким же количеством уретонимин- и/или карбодиимид-модифицированного MDI (примеры 1, 9 и 10), приводит к худшему результату только в отношении исходных прочностей. Конечные прочности значительно повышаются, а количество конденсата, которое выделяется в системе Cogas, снижается. Аналогичный результат получают при сравнении применения без растворителя не модифицированного MDI вместо части 2 и модифицированного MDI (примеры 2, 9 и 10).

Только если количество MDI, которое уже присутствует в содержащей растворитель части 2, применяют вместо части 2, очевидно, что карбодиимид- и/или уретонимин-модифицированный MDI обеспечивает очевидные преимущества (примеры 3, 11 и 12). При применении уретонимин- и/или карбодиимид-модифицированных MDI профиль прочности значительно выше, а также образование конденсата явно снижается.

Сравнение стандартной смеси с содержащей растворитель частью 2 и уретонимин- и/или карбодиимид-модифицированным MDI, которые были скорректированы относительно количества (примеры 1, 11 и 12), демонстрирует явные преимущества последней системы:

- соизмеримый профиль прочности по мере добавления связующего снижается;
- значительно уменьшается образование конденсата (до -30%).

Для смесей, результаты которых показаны в таблице 5, карбодиимид- и/или уретонимин-модифицированный изоцианат разбавили 20% растворителем (E3) и затем постепенно заменили техническим 4,4'-MDI (E4-E6). Совершенно очевидно, насколько уменьшается полученное в результате количество конденсата в примере 13 и примере 16, несмотря на то, что прочностные характеристики стали практически равными.

#### Формула изобретения

1. Связующее для смесей формовочных материалов, содержащее:

(А) одно или несколько полиольных соединений, содержащих по меньшей мере 2 гидроксигруппы на молекулу, включающих по меньшей мере одну фенольную смолу в качестве полиольного соединения; и

(В) одно или несколько изоцианатных соединений, содержащих по меньшей мере 2 изоцианатные группы на молекулу, включающих по меньшей мере одно изоцианатное соединение по меньшей мере с 2 изоцианатными группами на молекулу, дополнительно содержащее по меньшей мере одну уретониминную группу и/или карбодиимидную группу на молекулу.

2. Связующее по п. 1 в форме двух- или многокомпонентной системы, содержащее:

(а) полиольный компонент, который не содержит изоцианатные соединения и содержит полиольное соединение(я) (А); и

(б) изоцианатный компонент, который не содержит полиольные соединения и содержит изоцианатное соединение(я) (В).

3. Связующее по п. 1, содержащее растворители, пластификаторы и/или добавки в качестве дополнительных ингредиентов.

4. Связующее по п. 2, где по меньшей мере один из компонентов (а) и/или (б) содержит растворитель, в частности, по меньшей мере полиольный компонент (а).

5. Связующее по п. 2, где изоцианатный компонент (б), по меньшей мере, содержит: более 1,0 вес. %, предпочтительно 2-35 вес. % изоцианатных соединений, содержащих по меньшей мере 2 изоцианатные группы на молекулу, дополнительно содержащих по меньшей мере одну уретониминную группу и/или карбодиимидную группу на молекулу.

6. Связующее по п. 2, где изоцианатный компонент (б) содержит до 40 вес. % растворителя, в частности до 20%, или вообще не содержит растворитель.

7. Связующее по п. 1 или 2, дополнительно содержащее одно или несколько изоцианатных соединений с числом изоцианатных групп от более 2 и до 5, которые не содержат уретониминные группы и/или карбодиимидные группы.

8. Связующее по п. 1, где изоцианатные соединения (В) включают ароматические диизоцианаты или полиизоцианаты.

9. Связующее по п. 1, где фенольная смола может быть получена путем реакции фенольного соединения с альдегидным соединением в кислой среде с применением катализаторов из переходных металлов, в частности цинковых катализаторов.

10. Связующее по п. 9, где катализатором является соединение цинка, в частности цинка ацетата дигидрат.

11. Связующее по п. 1, где фенольная смола представляет собой смолу на основе бензильного эфира.

12. Связующее по п. 9, где фенольное соединение выбрано из одного или нескольких членов следующей группы: фенол, о-крезол, п-крезол, бисфенол А или карданол.

13. Связующее по п. 9, где альдегидное соединение представляет собой альдегид формулы:

$R-CHO$ ,

где R обозначает атом водорода или углеродную группу предпочтительно с 1-8, особенно предпочтительно 1-3 атомами углерода.

14. Связующее по п. 1, содержащее по отношению к связующему: 8-70 вес. % полиольных соединений или продуктов их реакции; 13-78 вес. % изоцианатных соединений или продуктов их реакции и 2-57 вес. % растворителя.

15. Связующее по п. 2, где компоненты (а) и (б) находятся в связующем в весовом соотношении от 0,8-1,2 до 1,2-0,8.

16. Смесь формовочных материалов, содержащая связующее по п. 1 и основной

жаростойкий материал для форм.

17. Смесь формовочных материалов по п. 16, где связующее дополнительно характеризуется пп. 1-15.

18. Смесь формовочных материалов по п. 16, где основной жаростойкий материал для форм выбран из группы, включающей оливин, шамот, боксит, полые шарики 5 силиката алюминия, стеклянные шарики, стеклянные гранулы, синтетические керамические основные материалы для форм и/или кремнезем, в частности, в форме кремнистого песка, цирконового песка или хромитового песка.

19. Способ получения формованного изделия в виде литейной формы или в виде 10 стержня, включающий этапы, на которых:

(i) смешивают основные жаростойкие материалы для форм со связующим по п. 1;

(ii) вводят смесь формовочных материалов или ее ингредиенты в пресс-форму;

(iii) отверждают смесь формовочных материалов в пресс-форме так, чтобы получить 15 цельную форму; и

(iv) затем отделяют отвержденную форму от пресс-формы и необязательно дополнительно отверждают ее, тем самым получают отвержденное формованное изделие.

20. Способ по п. 19, где диметилэтиламин, диметил-н-пропиламин, диметилизопропиламин, диметил-н-бутиламин, триэтиламин, триметиламин или смесь 20 данных аминов, каждый в газообразной форме или в виде аэрозоля, применяют для отверждения.

21. Способ по п. 19, где для отверждения применяют жидкий катализатор, в частности фенилпропилпиридин.

22. Способ по п. 19, где связующее характеризуется одним из пп. 1-15. 25

30

35

40

45