



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **99174** (13) **C2**  
(51) МПК  
**B22C 1/18** (2006.01)  
**B22C 1/22** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки:	<b>а 2010 10589</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и):	<b>Прібе Крістіан (DE),</b> <b>Кох Дітер (DE)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки:	<b>30.01.2009</b>	<b>(73)</b> Власник(и):	<b>АШЛАНД-ЗЮДХЕМІ-КЕРНФЕСТ ГМБХ,</b> Reisholzstrasse 16-18, D-40721 Hilden, Germany (DE)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>25.07.2012</b>	<b>(74)</b> Представник:	<b>Михайлюк Валентин Іванович, реєстр.</b> <b>№1</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>10 2008 007 181.1</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 4311631, 19.01.1982, A US 6509392, 21.01.2003, B1 US 2004/176491, 09.09.2004, A1
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>01.02.2008</b>		
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	<b>DE</b>		
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку:	<b>11.10.2010, Бюл.№ 19</b>		
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>25.07.2012, Бюл.№ 14</b>		
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	<b>PCT/EP2009/000613,</b> <b>30.01.2009</b>		

**(54) СУМІШ ФОРМУВАЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ФОРМОВАНИХ ПРОДУКТІВ У ЛИВАРНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ, СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЛИВАРНОЇ ФОРМИ, ФОРМОВАНИЙ ПРОДУКТ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ**

**(57) Реферат:**

Винахід належить до суміші формувального матеріалу для виробництва формованих продуктів у ливарній промисловості, що включає щонайменше вогнетривкий основний формувальний матеріал і зв'язучу систему на основі поліуретану, що включає поліізоціанатний компонент і поліолний компонент, де зв'язуюча система є на основі поліуретану та включає частину дієстеру карбонової кислоти розгалуженого алкандіолу, причому зазначена частина складає щонайменше 3 мас. %, а також частину ароматичного розчинника у кількості менше 10 мас. % відносно зв'язуючої системи, формовані продукти, що одержані з суміші формувального матеріалу для ливарної промисловості, їх застосування та спосіб одержання ливарної форми.

UA 99174 C2



Даний винахід відноситься до суміші формувального матеріалу для одержання формованих продуктів для ливарної промисловості, способу одержання ливарної форми із застосуванням суміші формувальних матеріалів, ливарної форми, а також до застосування ливарної форми для лиття металу.

5 Ливарні форми для виробництва металевих продуктів головним чином виготовляються в двох варіантах. Першу групу складають так звані ядра і форми. Із них утворюється ливарна форма, що головним чином представляє негативну форму виробленого лиття, де ядра служать для формування порожнин усередині лиття, а форми визначають зовнішню границю. Часто  
10 внутрішні порожнини визначаються ядрами, у той час як зовнішній контур лиття представлений формою із сирого піску або сталевую формою. Друга група складається з порожніх тіл, так званих центрових виливниць, що діють як зрівняльні резервуари. Вони уміщують розплавлений метал, і в цьому випадку завдяки відповідним заходам забезпечується, щоб метал залишався у рідкій фазі довше, ніж метал у ливарній формі, яка утворює негативну форму. Якщо метал у негативній формі починає тверднути, то розплавлений метал може текти зі зрівняльного резервуара, для того щоб компенсувати скорочення об'єму, що відбувається при затвердінні металу.

Ливарні форми складаються з вогнетривкого матеріалу, наприклад, кварцового піску, чиї піщини після виїмки з ливарної форми зв'язуються придатним зв'язувальним, для того щоб забезпечити достатню механічну міцність ливарної форми. Таким чином, для виробництва  
20 ливарних форм використовують вогнетривкий основний формувальний матеріал, який змішаний із придатним зв'язувальним. Суміш формувального матеріалу, отримана з основного формувального матеріалу і зв'язувального, переважно знаходяться в сипучій формі, так що її можна вводити в придатну порожню форму і там ущільнювати. Зв'язувальне створює міцне зчеплення між частками основного формувального матеріалу, що додає ливарній формі необхідну механічну міцність.

Для виробництва ливарних форм можуть використовуватися як органічні, так і неорганічні зв'язувальні, і такі зв'язувальні можуть бути затверділими холодним або гарячим способами. Холодним способом називають спосіб, який здійснюють по суті при кімнатній температурі без нагрівання суміші формувального матеріалу. При цьому, затвердіння досягається, як правило,  
30 шляхом хімічної реакції, яка може бути викликана, наприклад, пропусканням каталізатора в газовій фазі через суміш формувального матеріалу, яка підлягає твердненню, або шляхом змішування рідкого каталізатора із сумішшю формувального матеріалу. У гарячих способах суміш формувального матеріалу нагрівають після формувального способу до температури, досить високої, щоб, наприклад, витиснути розчинник, що міститься у зв'язувальному, або для того, щоб розпочати хімічну реакцію, завдяки якій зв'язувальне твердне шляхом структурування.

В теперішній час для виробництва ливарних форм застосовують безліч різних типів органічних зв'язувальних, таких як, наприклад, поліуретан, фуранову смолу або епоксикарилатні зв'язувальні, і зв'язувальне твердне шляхом додавання каталізатора.  
40 Зв'язувальні на основі поліуретану звичайно складаються з двох компонентів, причому перший компонент містить фенольну смолу, а другий компонент містить поліізоціанат. Ці обидва компоненти змішуються з основним формувальним матеріалом, і суміш формувального матеріалу вводиться у форму шляхом трамбування, продування, набивання або іншим способом, ущільнюється і потім твердне. В залежності від способу, яким вводять каталізатор у суміш формувального матеріалу, розрізняють два способи: "спосіб холодного тверднення поліуретану" і "спосіб тверднення поліуретану в холодній шухляді".

При способі "холодного тверднення" у суміш формувального матеріалу вводиться рідкий каталізатор, звичайно рідкий третинний амін, перш ніж суміш міститься у форму та твердне. Для одержання суміші формувального матеріалу фенольна смола, поліізоціанат і каталізатор  
50 тверднення змішуються з вогнетривким основним формувальним матеріалом. З цього контексту можна припустити, наприклад, що основний формувальний матеріал спочатку міститься з одним компонентом зв'язувального, а потім додається другий компонент. У цьому випадку каталізатор тверднення додається до одного з компонентів. Суміш формувального матеріалу, отримана таким чином, повинна залишатися технологічною досить тривалий час, щоб її можна  
55 було досить тривалий час пластично деформувати і додавати форму формованого продукту. З цією метою полімеризація повинна протікати відповідно повільно, так, щоб суміш формувального матеріалу не тверділа у запасних контейнерах або лініях подачі. З іншого боку, тверднення не повинно відбуватися занадто повільно, щоб досягти досить високої пропускної спроможності при виробництві ливарних форм. Час обробки може залежати, наприклад, від  
60 додавання сповільнювачів, що сповільнюють швидкість тверднення суміші формувального

матеріалу. Придатним сповільнювачем є, наприклад, фосфороксихлорид.

При способі тверднення в холодній шухляді суміш формувального матеріалу спочатку вводиться у форму без каталізатора. Третинний амін у газоподібній фазі, що при необхідності може бути змішаний з інертним газом-носієм, потім пропускають через суміш формувального матеріалу. При контакті з газофазним каталізатором зв'язувальний засіб твердне дуже швидко, так що при виробництві ливарних форм досягається висока пропускна спроможність.

У патенті США 3,409,579 описана зв'язувальна композиція, що включає суміш смоляного компонента, компонента тверднення та засобу тверднення. Смоляний компонент включає фенольну смолу, яку отримують у результаті конденсації фенолу та альдегіду. Фенольна смола розчиняється в органічному розчиннику. Компонент тверднення включає рідкий поліізоціанат, що має, щонайменш, дві ізоціанатні групи. Зв'язувальне включає третинний амін як засіб тверднення. Для виробництва формованих продуктів спочатку змішують компонент фенольної смоли і поліізоціанатний компонент із вогнетривким основним формувальним матеріалом. Потім суміш формувального матеріалу вводиться у форму, де надається форма формованому продукту. Для тверднення суміші формувального матеріалу, що звичайно відбувається при кімнатній температурі, через неї пропускається газофазний засіб тверднення. Придатними засобами тверднення є, наприклад, триметиламін, диметилетиламін, диметилізопропіламін або триетиламін. Для більш швидкого випаровування третинний амін можна нагріти. Після тверднення ливарну форму можна дістати з формувального пристрою.

У патенті США 3676392 описана суміш смоли, що включає компонент фенольної смоли, розчинений в органічному розчиннику, компонент твердіння та каталізатор тверднення. Рідкий поліізоціанат, що включає, щонайменш, дві ізоціанатні групи, використовується як компонент твердіння. Поліізоціанат використовується в кількості від 10 до 15 ваг. % за вагою смоли. Каталізатор тверднення є основою, що має значення  $pK_b$  у діапазоні від близько 7 до близько 11, і використовується в кількості від 0,01 до 10 ваг. % відносно смоли.

У європейському патенті 0261775 B1 описується зв'язувальне, яке включає полігідрокси компонент, ізоціанатний компонент і каталізатор для реакції між цими компонентами. Полігідрокси компонент розчиняється в рідкому естері аліфатичної алкоксикарбонової кислоти. У прикладі 6 описується зв'язувальне, що містить ароматичний розчинник у пропорції 19 ваг. %, етил-3-етоксипропітат у пропорції 15 ваг. %, "червона олія" у пропорції 1 ваг. % і 2,2,4-триметил-1,3-пентадіол-діізобутират (TXIB) у пропорції 5 ваг. % як розчинник для смоли.

У європейському патенті 0695594 A2 описується ливарне зв'язувальне на основі поліуретану, що містить біфеніл як добавку. У прикладі 1 і в порівняльних прикладах 2 і 3 до зв'язувального додається 2 ваг. % 2,2,4-триметил-1,3-пентадіол-діізобутурат як пластифікатор. Як розчинник додається 17 ваг. % ароматичного розчинника і 10 ваг. % дво- або триразово заміщеного біфенілу.

У європейському патенті 0766388 A1 описується ливарне зв'язувальне на основі поліуретану, що містить епоксидну смолу і переважно парафінову олію. У прикладі 3 і в порівняльному прикладі 3 використовується зв'язувальна система, що включає 2 ваг. % 2,2,4-триметил-1,3-пентадіол-діізобутурату як пластифікатору. Як розчинник використовують ароматичні вуглеводні.

У патенті США 4268425 описується зв'язувальна система для ливарної промисловості на основі кількох поліуретанів. Суха олія додається до зв'язувальної системи. У прикладі 1 описується зв'язувальна система, у якій компонент фенольної смоли містить як розчинник DBE (двохосновний естер) і  $C_6-C_{10}$ -діалкіладипат. Компонент фенольної смоли включає 2 ваг. % 2,2,4-триметил-1,3-пентадіол-діізобутурату у якості додаткового компонента. Ізоціанатний компонент містить 8,8 ваг. % ароматичного розчинника і 6,2 ваг. % петролейного ефіру як розчинника.

У патенті США 4540724 описується зв'язувальна система на основі поліуретану, у якій суттєвим компонентом є галогенід фосфору. У прикладі 2 описується зв'язувальна система, у якій компонент фенольної смоли містить 10 ваг. % 2,2,4-триметил-1,3-пентадіол-діізобутурату, а також 27 ваг. % ароматичних розчинників. Компонент фенольної смоли також містить лляну олію та/або полімеризовану лляну олію. Ізоціанатний компонент також містить ароматичні розчинники.

В WO 98/19899 описується зв'язувальна система на основі кількох поліуретанів, у якій поліізоціанатний компонент модифікований реакцією з аліфатичним спиртом, що має, щонайменш, один активний атом водню. Для ізоціанатного компонента можуть використовуватися аліфатичні розчинники.

Для можливості нанесення полігідрокси компонента та ізоціанатного компонента тонкою плівкою на піщини основного формувального матеріалу, компоненти розбавляють

розчинниками. Для досягнення сумісності компонентів, найчастіше використовують ароматичні розчинники, хоча вони можуть бути шкідливими для здоров'я. При литті зв'язувальне під дією тепла рідкого металу розкладається. У результаті при литті виникають у великих кількостях дими і кіптява. Тому, відпрацьовані гази, які виникають при литті, повинні виводитися через

5 дорогу вентиляційну систему з метою дотримання правил із охорони навколишнього середовища та охорони праці.

Утворення кіптяви і димів у значній мірі пояснюється ароматичними розчинниками, що містяться в зв'язувальному. Тому, були зроблені спроби розробити альтернативні системи розчинників для ливарних зв'язувальних, що не містять ароматичних розчинників або мають

10 тільки невелику частку таких ароматичних розчинників.

Наприклад, європейський патент 0771599 описує зв'язувальну систему на основі поліуретану, що містить метилові ефіри вищих жирних кислот у якості розчинника. При цьому, метиловий ефір рапсової олії особливо переважний, коли використовується як єдиний розчинник.

15 У європейському патенті 1137500 В1 описується зв'язувальна система на основі поліуретану, у якій компонент фенольної смоли або поліізоціанатний компонент включає естер жирної кислоти, естерифікований зі спиртом з високим числом атомів вуглецю. Особливо переважно використовуються жирнокислотні бутилові естери і жирнокислотні октилові естери або жирнокислотні децилові естери. Компоненти фенольної смоли містять алкокси

20 модифіковану фенольну смолу, у якій менш 25 мол. % гідроксиметанольних груп етерифіковані первинним або вторинним аліфатичним моноспиртом, що має від 1 до 10 атомів вуглецю. Частка розчинника в компоненті фенольної смоли складає не більш 40 ваг. %.

Можна значно знизити утворення димів і пари при литті шляхом використання жирнокислотних естерів, що естерифіковані довголанцюговими спиртами. Незважаючи на це, постійно робляться спроби знайти подальші способи, щоб знизити викид при литті ще більше. Зокрема два таких можливих способи є наступними. У першому способі компоненти зв'язувального можуть бути модифіковані так, що вони утворюють меншу кількість димів. В

25 другому способі зв'язувальне може бути модифіковане так, що воно буде мати більшу силу зв'язування, тобто, частка зв'язувального в суміші формувального матеріалу може бути знижена.

Тому, метою даного винаходу було забезпечення суміші формувального матеріалу для одержання формованих продуктів для ливарної промисловості, що дозволила б здійснити виробництво формованих продуктів, навіть при використанні менших часток зв'язувального, і

35 яка мала б високу міцність, для того щоб їх можна було безпечно та без ушкоджень використовувати при технічному процесі виробництва.

Ця мета досягається із сумішшю формувального матеріалу, що має ознаки за пунктом 1 формули винаходу. Переважні варіанти здійснення є об'єктами відповідних залежних пунктів формули винаходу.

Виявили, що розгалужені алкандіолові діестери карбонової кислоти демонструють гарну сумісність як із поліізоціанатним компонентом, так і з поліольним компонентом, так що компоненти системи зв'язувального здатні розчинятися у відносно низькій кількості розчинника. У більшості випадків не обов'язково додавати будь-які ароматичні розчинники до розгалуженого алкандіолового діестеру карбонової кислоти, тому що не тільки може бути підвищена розчинність зв'язувального на основі поліуретану до такого ступеня, що кількість розчинника в

45 зв'язувальній системі може бути низькою, але також і в'язкість зв'язувальної системи або в'язкість її компонентів може бути знижена до такого ступеню, що піщини вогнетривкого основного формувального матеріалу можуть бути покриті рівномірно тонкою плівкою зв'язувального після нетривалого перемішування. Це дуже важливо, наприклад, при способі холодного тверднення, тому що в цьому способі рідкий каталізатор додається в зв'язувальну

50 систему, і період, протягом якого суміш формувального матеріалу залишається технологічною до тверднення зв'язувального, відносно короткий.

Кількість димів і кіптяви, що утворюються при литті, уже знижується через невелику кількість розчинника, необхідного у суміші формувального матеріалу за даним винаходом для регулювання в'язкості. Крім того, виділення диму при литті може бути далі знижено, якщо

55 додати невелику кількість ароматичних розчинників або зовсім їх не додавати. Для цих цілей під ароматичними розчинниками мають на увазі ароматичні вуглеводні, такі як толуол, ксилол і особливо ароматичні вуглеводні з високою температурою кипіння, що мають температуру кипіння більше 150°C. У даному винаході передбачається, що розгалужені алкандіольні діестери карбонової кислоти, використовувані в зв'язувальній системі суміші формувального

60 матеріалу за даним винаходом, значно менш схильна до утворення кіптяви і димів, ніж

ароматичні розчинники, через вміст у них кисню і їх неароматичну природу.

Наступною перевагою суміші формувального матеріалу за даним винаходом, як виявили, було те, що отримані та затверділі формовані продукти мають високу механічну міцність. У технічному застосуванні це значить, що частка зв'язувального в суміші формувального матеріалу може бути знижена, і при цьому зберігається бажана міцність формованого продукту. Якщо менша кількість зв'язувального необхідна для одержання адекватної механічної міцності ливарної форми, кількість димів і кіптяви, утворених при литті, можна ще більше знизити.

Отже, об'єктом даного винаходу є суміш формувального матеріалу для одержання формованих продуктів для ливарної промисловості, що включає:

- вогнетривкий основний формувальний матеріал; і
- зв'язувальну систему на основі поліуретану, що містить поліізоціанатний компонент і поліолний компонент.

Відповідно до даного винаходу зв'язувальна система на основі поліуретану включає розгалужений алкандіольний діестер карбонової кислоти в пропорції, щонайменш, 3 ваг. % і ароматичний розчинник у пропорції менш 10 ваг. % щодо зв'язувальної системи в кожному випадку.

Слід зазначити, що багато з компонентів суміші формувального матеріалу за даним винаходом уже використовується в сумішах формувального матеріалу для одержання формованих продуктів, так що фахівець у даній галузі може використовувати цю інформацію.

Так, наприклад, усі речовини, відомі як вогнетривкі, і звичайно використовувані в одержанні формованих продуктів у ливарній промисловості, можна використовувати як вогнетривкий основний формувальний матеріал. Прикладами прийнятних вогнетривких основних формувальних матеріалів є кварцовий пісок, цирконієвий пісок, олівіновий пісок, алюмосилікатний пісок та хромітовий пісок або їх суміші. Переважно використовується кварцовий пісок. Вогнетривкий основний формувальний матеріал повинний мати такий розмір частинок, щоб пористість формованого продукту, отриманого із суміші формувального матеріалу, була достатньою для того, щоб леткі сполуки могли звільнятися під час лиття. Переважно, щонайменш, 70 ваг. % і особливо, щонайменш, 80 ваг. % вогнетривкого основного формувального матеріалу має розмір частинок  $\leq 290 \mu\text{m}$ . Середній розмір частинок вогнетривкого основного формувального матеріалу повинний переважно складати від 100 до 350  $\mu\text{m}$ . Розмір частинок можна визначити, наприклад, ситовим аналізом.

Суміш формувального матеріалу за даним винаходом далі включає зв'язувальну систему на основі поліуретану, зв'язувальні компоненти якої також можуть бути узяті з відомих зв'язувальних систем.

Зв'язувальна система містить, по-перше, поліолний компонент і поліізоціанатний компонент, а також можуть бути використані вже відомі компоненти.

Поліізоціанатний компонент зв'язувальної системи може включати аліфатичний, циклоаліфатичний або ароматичний ізоціанат. Поліізоціанат переважно містить, щонайменш, 2 ізоціанатні групи, переважно від 2 до 5 ізоціанатних груп на молекулу. У залежності від бажаних властивостей також можна застосувати суміші ізоціанатів. Використовувані ізоціанати можуть складатися із сумішей мономерів, олігомерів і полімерів і, тому, будуть надалі переважними як поліізоціанати.

Поліізоціанатний компонент може бути будь-яким поліізоціанатом, що звичайно використовується в поліуретанових зв'язувальних для сумішей формувального матеріалу в ливарній промисловості. Придатні поліізоціанати включають аліфатичні поліізоціанати, наприклад, гексаметилендіізоціанат, аліциклічні поліізоціанати, такі як 4,4'-дициклогексилметандіізоціанат та їх диметилкові похідні. Прикладами придатних ароматичних поліізоціанатів є толуол-2,4-діізоціанат, толуол-2,6-діізоціанат, 1,5-нафталіндіізоціанат, ксилілендіізоціанат і їх метилові похідні, дифенолметан-4,4'-діізоціанат і поліметилен-поліфенол-поліізоціанат.

Хоча, принципово всі традиційні поліізоціанати реагують з фенольною смолою з формуванням структурованої полімерної структури, переважно використовуються ароматичні поліізоціанати, особливо переважно поліметилен-поліфенол-поліізоціанат, наприклад, комерційно доступні суміші дифенілметан-4,4'-діізоціанату, їх ізомери та вищі гомологи.

Поліізоціанати можуть використовуватися або в їх природній формі, або розчиненими в інертному або реактивному розчиннику. Реактивним розчинником вважається розчинник, що містить реактивну групу, так що він вбудовується в структуру зв'язувального, коли зв'язувальне твердне. Поліізоціанати переважно застосовуються в розведеній формі, для того щоб краще покрити піщини вогнетривкого основного формувального матеріалу тонкою плівкою, завдяки більш низькій в'язкості розчину.

Поліізоціанати або їх розчини в органічних розчинниках використовуються в концентраціях, достатніх щоб здійснити тверднення поліольного компонента, звичайно в діапазоні від 10 до 500 ваг. % щодо ваги поліольного компонента. Переважно використовується від 20 до 300 ваг. % щодо того ж. Рідкі поліізоціанати можуть використовуватися в нерозчинній формі, у той час як

5 тверді або в'язкі поліізоціанати розчиняються в органічних розчинниках. Розчинники можуть складати до 80 ваг. %, переважно до 60 ваг. %, особливо переважно до 40 ваг. % ізоціанатного компонента.

Поліізоціанат переважно застосовується в такій кількості, що число ізоціанатних груп складає від 80 до 120% числа вільних гідроксильних груп поліольного компонента.

10 Усі полііоли, використовувані в поліуретанових зв'язувальних, можуть бути застосовані у якості поліольного компонента. Поліольний компонент містить, щонайменш, 2 гідроксильні групи, що здатні реагувати з ізоціанатними групами поліізоціанатного компонента для полегшення структурирування зв'язувального при твердненні, тим самим приводячи до посилення міцності формованого продукту, коли він твердне.

15 Переважними полііолами є фенольні смоли, що отримані конденсацією фенолів з альдегідами, переважно формальдегід, в рідкій фазі при температурі до близько 180°C у присутності каталітичних кількостей металу. Способи одержання таких фенольних смол відомі.

Поліольний компонент переважно застосовується рідким або розчинним в органічних розчинниках, для того щоб зв'язувальне рівномірно розподілялося по вогнетривкому основному формульованому матеріалу. Поліольний компонент переважно застосовується в ангідридній формі, тому що реакція ізоціанатного компонента з водою є небажаною побічною реакцією. У даному контексті "безводний" або "ангідрид" означає, що поліольний компонент має вміст води переважно менш 5 ваг. %, переважно менш 2 ваг. %.

20 Вираз "фенольна смола" означає продукт реакції між альдегідом і фенолом, фенольними похідними, бісфенолами і продуктами конденсації вищого фенолу. Композиція фенольної смоли залежить від специфічно вибраних вихідних речовин, співвідношення кількостей вихідних речовин і умов реакції. Важливими факторами є, наприклад, тип каталізатора, час і температура реакції, як і присутність розчинників та інших речовин.

30 Фенольна смола звичайно доступна як суміш різних сполук і може містити продукти приєднання, продукти конденсації, вихідні сполуки, що не прореагували, такі як феноли, бісфенол та/або альдегід, при умовах, що широко варіюють.

Використовуваний вираз "продукт приєднання" означає продукти реакції, у яких, щонайменш, один водень у раніше незаміщеному фенолі або продукті конденсації заміщений органічним компонентом. "Продукт конденсації" означає реакційні продукти з двома або більш

35 фенольними кільцями.

Реакції конденсації між фенолами та альдегідами дають фенольні смоли, що поділяються на два класи: новолаки та резолі, у залежності від пропорцій реагентів, умов реакцій і використовуваних каталізаторів.

40 Новолаки є розчинними, плавкими, такими, що самі не тверднуть, і стабільними при зберіганні олігомерами з молекулярною вагою в діапазоні від близько 500 до 5. 000 г/моль. При реакції конденсації альдегідів і фенолів вони осаджуються в молярному співвідношенні 1:>1 у присутності кислотних каталізаторів. Новолаки є фенольними смолами без метилольних груп, у яких фенольні ядра зв'язані через метиленові містки. Після додавання отверджувачів, таких як формальдегід, донорних засобів, переважно гексаметилентетрамін, вони здатні твердіти під час

45 структурирування при підвищеній температурі.

Резолами є суміші гідроксиметилфенолів, що зв'язані через метиленові і метилефірні містки і можуть бути отримані реакцією альдегідів і фенолів у молекулярному співвідношенні 1:<1, факультативно в присутності каталізатора, наприклад, основного каталізатора. Вони мають молекулярну вагу  $M_w < 10.000$  г/моль.

50 Фенольні смоли, що особливо придатні для застосування в якості поліольного компонента, називають "о-о" або "з високим вмістом ортоізомерів" новолаки або бензилефірні смоли. Вони можуть бути отримані конденсацією фенолів і альдегідів у слабко кислотному середовищі при використанні придатних каталізаторів.

Каталізаторами, що придатні для одержання бензилефірних смол є солі двовалентних металів, таких як Mn, Zn, Cd, Mg, Co, Ni, Fe, Pb, Ca та Ba. Переважно використовується ацетат цинку. Використовувана кількість не є критичною. Типові кількості металевого каталізатора складають від 0,02 до 0,3 ваг. %, переважно від 0,02 до 0,15 ваг. % щодо загальної кількості фенолу та альдегіду.

Усі традиційно використовувані феноли є придатними для одержання фенольних смол.

60 Поряд з незаміщеними фенолами можуть бути використані заміщені феноли або їх суміші.

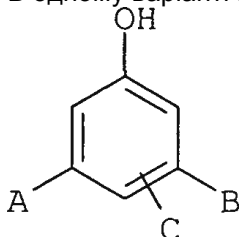
Фенольні сполуки незаміщені або в обох ортоположеннях, або в одному ортоположенні та одному параположенні для забезпеченні полімеризації. Кільцеві атоми вуглецю, що залишилися, можуть бути заміщені. Вибір замісника не особливо обмежений, оскільки замісник не впливає негативно на полімеризацію фенолу або альдегіду. Прикладами заміщених фенолів є алкіл-заміщені феноли, алкокси-заміщені феноли та арилокси-заміщені феноли.

Приведені вище замісники мають, наприклад, від 1 до 26, переважно від 1 до 15 атомів вуглецю. Прикладами придатних фенолів є о-крезол, m-крезол, p-крезол, 3,5-ксилол, 3,4-ксилол, 3,4,5-триметилфенол, 3-етилфенол, 3,5-діетилфенол, p-бутилфенол, 3,5-дибутилфенол, p-амілфенол, циклогексилфенол, p-октилфенол, p-нонілфенол, 3,5-дициклогексилфенол, p-кротилфенол, p-фенілфенол, 3,5-диметоксифенол та p-феноксифенол.

Особливо переважним є сам фенол. Також придатними є високо конденсовані феноли, такі як бісфенол А. Також придатні полівалентні феноли, що містять більше ніж одну фенольну гідроксильну групу. Переважні полівалентні феноли мають від 2 до 4 фенольних гідроксильних груп. Спеціальними прикладами придатних полівалентних фенолів є катехін, резорцин, гідрохінон, пірогалол, флороглюцин, 2,5-диметилрезорцин, 4,5-диметилрезорцин, 5-метилрезорцин або 5-етилрезорцин.

Для одержання поліольного компонента можуть також використовуватися суміші різних одно- та полівалентних, та/або заміщених, та/або конденсованих фенольних компонентів.

В одному варіанті здійснення застосовуються феноли загальної формули I:



Формула I

для одержання компонента фенольних смол, де A, B і C не залежать один від одного та вибрані з атома водню, розгалуженого або нерозгалуженого алкільного радикала, що має, наприклад, від 1 до 26, переважно від 1 до 15 атомів вуглецю, розгалуженого або нерозгалуженого алкокси радикала, що має, наприклад, від 1 до 26, переважно від 1 до 15 атомів вуглецю, розгалуженого або нерозгалуженого алкенокси радикала, що має, наприклад, від 1 до 26, переважно від 1 до 15 атомів вуглецю, арильного або алкіларильного радикала, такого як, наприклад, бісфеноли.

Альдегіди, придатні для застосування у якості альдегіду для одержання компонента фенольної смоли, мають формулу:



де R є атомом водню або радикалом атома вуглецю, що переважно має від 1 до 8, особливо переважно від 1 до 3 атомів вуглецю. Спеціальними прикладами є формальдегід, ацетальдегід, пропіональдегід, фурфуріальдегід та бензальдегід. Особливо переважно застосовується формальдегід або у його водяній формі як параформальдегід, або як тріоксан.

Для одержання фенольних смол необхідно використовувати, щонайменш, еквівалентне молярне число альдегіду, щодо молярного числа фенольного компонента. Молярне співвідношення альдегіду до фенолу складає переважно від 1:1,0 до 2,5:1, зокрема переважно від 1,1:1 до 2,2:1, особливо переважно від 1,2:1 до 2,0:1.

Компонент фенольної смоли отримують способами, відомими фахівцю в даній галузі. У даному контексті фенол і альдегід реагують головним чином у безводних умовах у присутності іона двовалентного металу і при температурі переважно нижче 130°C. Вода, що утворюється таким чином, відганяється. Для цього до реакційної суміші може бути доданий придатний агент, наприклад, толуол або ксилол, або дистиляція проводиться при зниженому тиску.

Для зв'язувального суміші формувального матеріалу за даним винаходом фенольний компонент перетворюється з альдегідом переважно на бензилефірні смоли. Також можливо перетворити його на алкокси-модифіковану фенольну смолу в одностадійному або двостадійному процесі (EP-B-0 177 871 та EP 1 137 500) з первинним або вторинним аліфатичним спиртом. При одностадійному процесі фенол, альдегід і спирт реагують у присутності придатного каталізатора. При двостадійному процесі спочатку виходить немодифікована смола, що потім реагує зі спиртом. При використанні алкокси-модифікованих фенольних смол не існує обмежень щодо молярного співвідношення, однак переважно використовувати спиртовий компонент у молярному співвідношенні спирту до фенолу менш 0,25, так що етерифікується менш 25% гідроксиметильних груп. Придатними спиртами є



первинні або вторинні аліфатичні спирти з однією гідроксигрупою і від 1 до 10 атомами вуглецю. Придатними первинними або вторинними спиртами є, наприклад, метанол, етанол, пропанол, n-бутанол та n-гексанол. Особливо переважним є метанол і n-бутанол.

Фенольна смола переважно вибирається так, що можливо структурування з поліізоціанатним компонентом. Для структурування особливо придатні фенольні смоли з молекулами, що включають, щонайменш, дві гідроксильних групи. Компонент фенольної смоли та ізоціанатний компонент зв'язувальної системи переважно використовуються як розчин в органічному розчиннику або комбінації органічних розчинників. Розчинники можуть бути необхідні для того, щоб зв'язувальні компоненти не стали занадто в'язкими. Це необхідно з кількох причин, і особливо, для забезпечення того, щоб вогнетривкий основний формувальний матеріал однорідно зшився і залишився текучим.

Відповідно до даного винаходу зв'язувальна система на основі поліуретану включає частку дієстеру розгалуженого алкандіолу і карбонової кислоти, щонайменш, 3 ваг. % і частку ароматичного розчинника менш 10 ваг. %, кожна щодо зв'язувальної системи. У цьому контексті можливо, що тільки поліольний компонент або тільки поліізоціанатний компонент включає частку дієстеру розгалуженого алкандіолу і карбонової кислоти. Однак, також можливо, що обоє зв'язувальних компонента включають частку дієстеру розгалуженого алкандіолу і карбонової кислоти. Переважно зв'язувальна система на основі поліуретану включає частку дієстеру розгалуженого алкандіолу і карбонової кислоти більш 5 ваг. %. Відповідно до наступного варіанта здійснення зв'язувальна система на основі поліуретану включає частку дієстеру розгалуженого алкандіолу і карбонової кислоти менш 8 ваг. %. Відповідно до наступного варіанта здійснення зв'язувальна система на основі поліуретану включає частку дієстеру розгалуженого алкандіолу і карбонової кислоти менш 30 ваг. %, відповідно до наступного варіанта здійснення зв'язувальна система на основі поліуретану включає частку дієстеру розгалуженого алкандіолу і карбонової кислоти менш 20 ваг. %. Переважно, щонайменш, один з поліольного компонента і поліізоціанатного компонента включає, щонайменш, 3 ваг. %, особливо, щонайменш, 5 ваг. %, особливо переважно, щонайменш, 8 ваг. % дієстеру розгалуженого алкандіолу і карбонової кислоти.

Розчинник відповідного компонента може бути цілком утворений дієстером розгалуженого алкандіолу і карбонової кислоти. Частка ароматичних розчинників вибирається як можна меншою. Частка ароматичного розчинника щодо зв'язувальної системи складає менш 10 ваг. %, переважно менш 5 ваг. %, особливо переважно менш 3 ваг. %. Особливо переважно зв'язувальна система не містить ніяких ароматичних розчинників. Відносно поліольного компонента і поліізоціанатного компонента частка ароматичного розчинника, що міститься, щонайменш, в одному з компонентів, складає менш 10 ваг. %, переважно менш 5 ваг. %, особливо переважно менш 3 ваг. %.

Поряд з дієстерами карбонової кислоти розгалуженого алкандіолу можуть бути використані також інші розчинники. В основному, такими розчинниками можуть бути всі розчинники, що звичайно застосовують у зв'язувальних системах ливарної промисловості. Так, інші придатні розчинники включають, наприклад, збагачені киснем, полярні, органічні розчинники. Естери дикарбонової кислоти, естери ефірів гліколю, гліколеві дієстери, гліколеві діефіри, циклічні кетони, циклічні естери або циклічні карбонати є найбільш придатними. Переважно застосовують естери дикарбонової кислоти, циклічні кетони і циклічні карбонати. Естери дикарбонової кислоти мають формулу  $R^aOOC-R^b-COOR^a$ , де радикали  $R^a$  незалежні один від одного та представляють алкіленову групу, що має від 1 до 12, переважно від 1 до 6 атомів вуглецю, і  $R^b$  представляє собою алкіленову групу, а саме двовалентну алкілну групу, що має від 1 до 12, переважно від 1 до 6 атомів вуглецю.  $R^b$  може також включати один або більше подвійних зв'язків вуглець-вуглець. Прикладами є диметильні естери карбонових кислот, що мають від 4 до 10 атомів вуглецю, що, наприклад, продає Invista International S. a. r. l., Genf (Швейцарія) за назвою "естер двохосновної кислоти" (DBE). Гліколь етер естери є сполуками, що мають формулу  $R^c-O-R^d-OOCR^e$ , де  $R^c$  є алкільною групою, що має від 1 до 4 атомів вуглецю,  $R^d$  є етиленовою групою, пропіленовою групою або олігомерним етиленоксидом або пропіленоксидом, а  $R^e$  є алкільною групою, що має від 1 до 3 атомів вуглецю. Ацетати гліколевого ефіру є переважними, наприклад, бутилгліколь ацетат. Відповідно, дієстери гліколю мають загальну формулу  $R^eCOO-R^dOOCR^e$ , де  $R^d$  і  $R^e$  визначені вище, і кожний радикал  $R^e$  вибирають незалежно один від одного. Переважними є глікольдіацетати, наприклад, пропіленглікольдіацетат. Діефіри гліколю можна характеризувати формулою  $R^c-O-R^d-O-R^c$ , де  $R^c$  і  $R^d$  визначені вище, і радикали  $R^c$  вибирають незалежно один від одного. Придатним діефіром гліколю є, наприклад, диметилловий ефір дипропіленгліколю. Циклічні кетони, циклічні естери і циклічні карбонати, що мають від 4 до 5 атомів вуглецю, також придатні. Придатним

циклічним карбонатом є, наприклад, пропіленкарбонат. Алкільні та алкіленові групи можуть бути розгалуженими або нерозгалуженими.

Частина розчинника в зв'язувальному переважно не занадто висока, тому що розчинник випаровується під час виготовлення та застосування формованого продукту, отриманого із суміші формувального матеріалу, що може привести до неприємного запаху або утворення диму під час лиття. Частину розчинника в зв'язувальній системі переважно вибирають менше 50 ваг. %, зокрема переважно менше 40 ваг. %, особливо переважно менше 35 ваг. %.

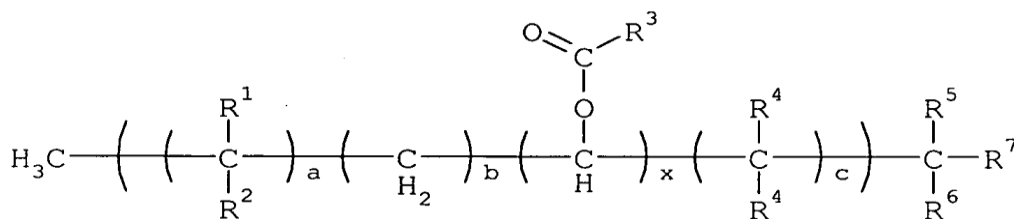
Динамічна в'язкість поліольного компонента і поліізоціанатного компонента, яку можна визначити, наприклад, способом Brookfield з обертовим стрижнем, переважно менше 1000 мПа·с, зокрема менше 800 мПа·с, і особливо менше 600 мПа·с.

Будь-яка карбонова кислота може застосовуватися як карбонова кислота розгалуженого алкандіолу. Карбонова кислота може включати розгалужений або нерозгалужений алкільний радикал. Карбонова кислота також може включати подвійні зв'язки вуглець-вуглець. Проте, переважними є насичені карбонові кислоти. Довжина ланцюга карбонової кислоти може вибиратися в межах широких границь. Переважно застосовуються карбонові кислоти, що включають від 2 до 20 атомів вуглецю, особливо від 4 до 18 атомів вуглецю. Переважно є розгалужена карбонова кислота розгалуженого алкандіолу. Монокарбонові кислоти є переважними. Проте, також можна застосовувати напівестери дикарбонової кислоти.

Гідроксигрупи алкандіолу можуть розподілятися в кінцевих положеннях як первинна гідроксигрупа або також у вуглецевому ланцюзі як вторинна або третинна гідроксильна група. У даному контексті, під вторинною гідроксильною групою мають на увазі гідроксильну групу, зв'язану з атомом вуглецю, що у свою чергу зв'язаний з одним атомом водню і двома атомами вуглецю. Подібним чином, під третинною гідроксигрупою мають на увазі гідроксигрупу, зв'язану з атомом вуглецю, що у свою чергу зв'язаний із трьома іншими атомами вуглецю, і первинною гідроксигрупою є гідроксигрупа, зв'язана з атомом вуглецю, що зв'язаний з одним атомом вуглецю і двома атомами водню.

Алкандіол переважно включає одну первинну та одну вторинну гідроксигрупу.

Відповідно до переважного варіанта здійснення карбоксильний дієстер розгалуженого алкандіолу має структуру, показану формулою I



Формула I,

де наступні ознаки являють собою нижченаведене, незалежно один від одного і від того, де вони зустрічаються:

$\text{R}^1, \text{R}^7$ : H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, CH<sub>2</sub>OC(O)R<sup>3</sup>, OC(O)R<sup>3</sup>;

$\text{R}^2, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ : H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>;

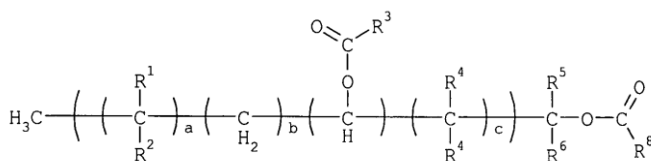
$\text{R}^3$ : насичений, ненасичений або ароматичний вуглеводневий радикал, що має від 1 до 19 атомів вуглеводню, у яких також один або більше атомів водню можуть бути замінені іншими замісниками;

a, b, c: цілі числа від 0 до 4;

x: 0, 1 або 2; де:

- щонайменш, один з радикалів  $\text{R}^1, \text{R}^2$  і  $\text{R}^4$  не є воднем;
- якщо  $\text{R}^1$  і  $\text{R}^7$  являють собою CH<sub>2</sub>OC(O)R<sup>3</sup>, OC(O)R<sup>3</sup>, x = 0; і
- сума a + b + c дорівнює, щонайменш, 2.

Дієстер карбонової кислоти розгалуженого алкандіолу переважно має структуру відповідно до формули II:



Формула II,

у який  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , а, b, c такі ж, як і у формулі I, і додатково означають:

$R^1$ : H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ , де  $R^1$  не є H, якщо

$R^2 = R^4 = R^5 = R^6 = H$ ;

$R^8$ : насичений, ненасичений або ароматичний вуглеводневий радикал, що має від 1 до 19 атомів вуглецю, у якому також один або більше атомів водню можуть бути замінені іншими замісниками.

Або  $R^1$ , або  $R^2$  переважно представляють метильну групу або етильну групу, і інші в кожному випадку представляють радикал атома водню.

Радикали  $R^4$  можуть бути вибрані незалежно один від одного і переважно включають від 1 до 3 атомів вуглецю. Два радикали  $R^4$  переважно однакові і зокрема переважно являють собою метильну групу.

За наступним варіантом здійснення  $R^5$  і  $R^6$  представляють атом водню.

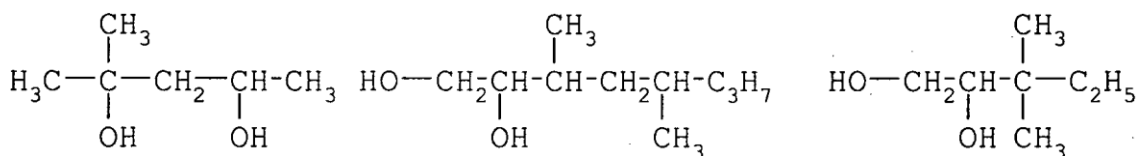
$R^3$  і  $R^8$  можуть бути різними групами. Переважно  $R^3$  і  $R^8$  однакові.  $R^3$  і  $R^8$  можуть бути насиченими, ненасиченими або ароматичними радикалами, що включають від 1 до 19, переважно від 2 до 10, особливо переважно від 3 до 6 атомів вуглецю. Один або більше атомів водню вуглеводневого радикала можуть бути замінені іншими замісниками. Під іншими замісниками звичайно розуміють атоми або групи атомів, що не є воднем. Іншими придатними замісниками є атоми галогену, зокрема хлор, радикал гліцидилу та епоксигрупа. Переважно, не більш ніж 3 атоми водню вуглеводневого радикала, зокрема не більш ніж 2 атоми водню вуглеводневого радикала заміщаються іншими замісниками. Особливо переважно, жоден з атомів водню в вуглеводневому радикалі не заміщається іншим замісником.

Вуглеводневі радикали  $R^3$  і  $R^8$  можуть також бути ненасиченим вуглеводневим радикалом, який включає від 1 до 4, переважно від 1 до 3, зокрема переважно строго один подвійний зв'язок.

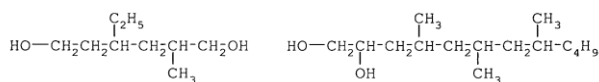
Особливо переважними є групи  $R^3$  і  $R^8$ , що представляють насичений аліфатичний вуглеводневий радикал, що має від 1 до 19, переважно, від 2 до 10, особливо переважно від 2 до 5 атомів вуглецю. Насичений вуглеводневий радикал може бути з прямим або розгалуженим ланцюгом, переважно розгалужені вуглеводневі радикали.  $R^3$  і  $R^8$  переважно означають ізобутилову групу.

Індекси a, b і c не залежать один від одного, і кожний може представляти значення 0, 1, 2, 3 або 4, де сума a + b + c, щонайменш, 2. Значення індексів a і c також переважно, щонайменш, 1 у кожному випадку. Сума a + b + c переважно становить менше 10, переважно менше 8.

Алкандіол може бути присутнім у багатьох структурних варіаціях. Приклади можливих алкандіолів представлені далі:



35



2,2,4-Триметил-1,3-пентандіол є особливо переважним як алкандіол, а ізомасляна кислота, оцтова кислота та бензойна кислота, крім того, переважні як карбонова кислота.

Прикладами карбонових діестерів розгалуженого алкандіолу є 2,2,4-триметил-1,3-пентандіол-діацетат та 2,2,4-триметил-1,3-пентандіол-добензоат.

У суміші формувального матеріалу за даним винаходом 2,2,4-триметил-1,3-пентандіол-діізобутират особливо переважно застосовується як діестер карбонової кислоти розгалуженого алкандіолу.

За переважним варіантом здійснення зв'язувальна система на основі поліуретану містить, щонайменш, частину естерів жирної кислоти як розчинник. Придатні жирні кислоти переважно

містять від 8 до 22 атомів вуглецю, які естерифіковані аліфатичним спиртом. Жирні кислоти можуть бути присутніми як гомогенна сполука або як суміш різних жирних кислот. Переважними є жирні кислоти природного походження, такі як талова олія, рапсова олія, соняшникова олія, олія пшеничних зародків і кокосова олія. Окремі жирні кислоти, такі як пальмітинова кислота або олеїнова кислота, можуть застосовуватися замість природних олій або жирів.

Переважаючими аліфатичними спиртами є первинні спирти, що мають від 1 до 12 атомів вуглецю, зокрема переважно від 1 до 10 атомів вуглецю, особливо переважно від 4 до 10 атомів вуглецю, метанол, ізопропанол і n-бутанол є особливо переважними. Такого роду жирнокислотні дієстери описані, наприклад, в EP-A-1 137 500. «Симетричні естери», описані в EP-B-0 295 262, в яких кількість атомів вуглецю знаходиться в тому ж діапазоні, і у радикалі жирної кислоти, і в радикалі спирту, переважно від 6 до 13 атомів вуглецю, встановлені придатними.

Частина, щонайменш, одного жирнокислотного естеру зв'язувальної системи на основі поліуретану переважно вибирається менше 50 ваг. %, зокрема, переважно, менше 40 ваг. %, особливо переважно менше 35 ваг. %. Відповідно до варіанта здійснення частина, щонайменш, одного жирнокислотного естеру зв'язувальної системи складає більше 3 ваг. %, переважно більше 5 ваг. %, особливо переважно більше 8 ваг. %.

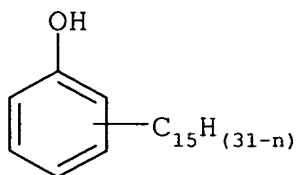
Співвідношення суміші формувального матеріалу, що складається зі зв'язувальної системи, відносно ваги вогнетривкого основного формувального матеріалу, вибрано переважно від 0,5 до 10 ваг. %, переважно від 0,6 до 7 ваг. %.

Крім уже згаданих компонентів, зв'язувальні системи також можуть містити звичайні добавки, такі як силани (EP-A-1 137 500), або засоби внутрішнього вивільнення, такі як жирні спирти (EP-B-0 182 809), сухі олії (US-A-4,268,425) або хелатуючі засоби (WO 95/03903), або їх суміші.

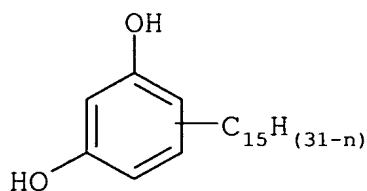
Придатними силанами є, наприклад, аміносилани, епоксисилани, меркаптосилани, гідросилани і уреїдосилани, такі як  $\gamma$ -гідроксипропілтриметоксисилан,  $\gamma$ -амінопропілтриметоксисилан, 3-уреїдопропілтриетоксисилан,  $\gamma$ -меркаптопропілтриметоксисилан,  $\gamma$ -гліцидоксипропілтриметоксисилан,  $\beta$ -(3,4-епоксидциклогексил)триметоксисилан і N- $\beta$ -(аміноетил)- $\gamma$ -амінопропілтриметоксисилан.

Відповідно до одного варіанта здійснення відносно до даного винаходу суміш формувального матеріалу може включати зв'язувальну систему, яка включає частину олії зі шкарлупи кеш'ю, щонайменш, один компонент олії зі шкарлупи кеш'ю і/або, щонайменш, похідну олії зі шкарлупи кеш'ю. Коли олію зі шкарлупи кеш'ю або похідні олії зі шкарлупи кеш'ю додають до зв'язувального засобу, можна одержати формовані продукти для ливарної промисловості, що мають високу термічну стабільність. Додаткова перевага полягає у тому, що вміст мономерів, які все ще містяться в поліольному компоненті, зокрема у фенолі і формальдегіді, значно знижений. У результаті, менші кількості мономерів вивільняються при обробці суміші формувального матеріалу, і зокрема, при литті, ніж із сумішами формувального матеріалу за відомим рівнем техніки.

З метою даного винаходу вираз "олія зі шкарлупи кеш'ю" означає і олію, екстраговану з оболонки насіння дерева кеш'ю, що складається з приблизно 90% анакардинової кислоти і приблизно 10% кардолу, і оброблену олію зі шкарлупи кеш'ю, що отримана з природного продукту тепловою обробкою в кислому середовищі, і основними складовими якої є карданол і кардол.



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



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

Карданол

Кардол

Речовини, придатні для застосування як компонент зв'язувального, включають саму олію зі шкарлуп кеш'ю, зокрема оброблену олію зі шкарлуп кеш'ю, і також компоненти, отримані з неї, зокрема кардол і карданол, та їх суміші і олігомери, такі, що залишилися в збиральному приймачі після дистиляції олії зі шкарлуп кеш'ю. Ці сполуки також можна застосовувати

обробленими. Переважно застосовують суміш в основному карданолу і кардолу, також називану як "рідина шкарлупи горіхів кеш'ю (CNSL)", що отримана при дистиляції олії зі шкарлупи кеш'ю. Подвійні зв'язки, що містяться в бічному ланцюзі карданолу і кардолу, можуть бути частково або повністю замінені гідроксильними групами, епоксигрупами, галогенами, кислотними ангідридами, дициклопентандієном або воднем. У свою чергу, ці групи можуть бути також замінені нуклеофілами. У полівалентних похідних олії зі шкарлупи кеш'ю, фенольні ОН групи також можуть бути повністю або частково дериватизовані, наприклад, розміщенням частин етиленоксиду або пропіленоксиду.

За даним винаходом, ці похідні олії зі шкарлупи кеш'ю можна також застосовувати в суміші формувального матеріалу.

Олія зі шкарлупи кеш'ю і отримані з неї сполуки можуть міститися в зв'язувальному як окремий компонент. Ці компоненти діють як реактивний розчинник, що реактивно включений у структурований полімер, оскільки зв'язувальне твердне. У цьому варіанті здійснення суміші формувального матеріалу за даним винаходом однією з головних характеристик є висока стабільність формованих продуктів при підвищених температурах. Наприклад, зразки для дослідів, що одержали з переважної суміші формувального матеріалу такого виду, виявляють менший прогин, ніж зразки для дослідів, що отримали з застосуванням зв'язувального, схожого у всіх відношеннях, але без включення олії зі шкарлупи кеш'ю.

Щонайменш, один компонент олії зі шкарлупи кеш'ю і/або, щонайменш, одна похідна олії зі шкарлупи кеш'ю складається, щонайменш, з частини поліольного компонента. У цьому варіанті здійснення, щонайменш, один компонент олії зі шкарлупи кеш'ю і/або, щонайменш, одну похідну олії зі шкарлупи кеш'ю додають під час синтезу поліольного компонента, так що його включають у поліольний компонент протягом синтезу. Поліольний компонент синтезують відомим способом, і, щонайменш, один компонент олії зі шкарлупи кеш'ю і/або, щонайменш, одну похідну олії зі шкарлупи кеш'ю можна додати прямо на початку синтезу, або його можна додати до реакційної суміші в більш пізній момент синтезу.

Зокрема, полікомпонент переважно утворений конденсацією фенольного компонента і оксокомпонента, де олія зі шкарлупи кеш'ю, щонайменш, один компонент олії зі шкарлупи кеш'ю і/або, щонайменш, одна похідна олії зі шкарлупи кеш'ю утворює, щонайменш, частину фенольного компонента.

У даному контексті поліольний компонент синтезують способом, описаним вище, для одержання фенольної смоли, хоча в даному випадку олію зі шкарлупи кеш'ю, щонайменш, один компонент олії зі шкарлупи кеш'ю і/або, щонайменш, одну похідну олії зі шкарлупи кеш'ю додають до фенольного компонента як додатковий компонент. Феноли, описані раніше, можна застосовувати як фенольний компонент, альдегіди, описані вище, можна застосовувати як оксокомпонент.

Частина олії зі шкарлупи кеш'ю, щонайменш, один компонент олії зі шкарлупи кеш'ю і/або, щонайменш, одна похідна олії зі шкарлупи кеш'ю у фенольному компоненті складає переважно 0,5 - 20 ваг. %, особливо переважно 0,75 - 15 ваг. %, зокрема переважно 1 - 10 ваг. %.

Олію зі шкарлупи кеш'ю і/або його компоненти або похідні можна додати в будь-який час до реакційної суміші протягом синтезу. Додавання переважно відбувається прямо на початку синтезу.

Олія зі шкарлупи кеш'ю, компоненти олії зі шкарлупи кеш'ю і похідні олії зі шкарлупи кеш'ю можна також додати в ізоціанатний компонент, де вони також можуть реагувати з деякими ізоціанатними групами.

Для одержання суміші формувального матеріалу компоненти зв'язувальної системи спочатку можна комбінувати, а потім додати до вогнетривкого основного формувального матеріалу. Проте, також можливо додати компоненти зв'язувального до вогнетривкого основного формувального матеріалу всі відразу або один за одним. Можна застосовувати звичайні способи для гарантії того, що компоненти суміші формувального матеріалу змішані рівномірно. Суміш формувального матеріалу також може додатково містити інші звичайні компоненти, якщо потрібно, такі як оксид заліза, подрібнене льоноволокно, гранули деревного борошна, смоли і тугоплавкі метали.

Наступна ціль даного винаходу полягає у способі одержання ливарної форми, що включає етапи, на яких:

- одержують суміш формувального матеріалу, описану вище;
- виймають з форми суміш формувального матеріалу для одержання ливарної форми;
- виконують тверднення ливарної форми шляхом додавання каталізатора тверднення.

Для одержання формованого продукту зв'язувальне спочатку змішують з вогнетривким основним формувальним матеріалом, як описано раніше, для одержання суміші

формувального матеріалу. Якщо формований продукт отриманий способом холодного тверднення PU, придатний каталізатор можна додати до суміші формувального матеріалу на даному етапі. Переважно з цією метою додають до суміші формувального матеріалу рідкі аміни. Ці аміни переважно мають значення  $pK_b$  від 4 до 11. Прикладами придатних каталізаторів є 4-алкілпіридини, де алкільна група включає від 1 до 4 атомів вуглецю, ізохінолін, арилпіридини, такі як фенілпіридин, піридин, акрилін, 2-метоксипіридин, піридазин, 3-хлорпіридин, хінолін, n-метилімідазол, 4,4'-дипіридин, фенілпропілпіридин, 1-метилбензімідазол, 1,4-тіазин, N,N-диметилбензиламін, тріетиламін, трибензиламін, N,N-диметил-1,3-пропандіамін, N,N-диметилетаноламін і тріетаноламін. При необхідності, каталізатор можна розбавити інертним розчинником, наприклад, 2,2,4-триметил-1,3-пентандіолдіізобутиратом або жирнокислотним естером. Кількість доданого каталізатора вибрано в діапазоні від 0,1 до 15 ваг. % відносно ваги поліольного компонента.

Суміш формувального матеріалу потім вводять у форму звичайними способами, і там її ущільнюють. Потім виконують тверднення суміші формувального матеріалу для утворення формованого продукту. Формований продукт переважно повинен утримувати свою зовнішню форму протягом тверднення.

За наступним переважним варіантом здійснення тверднення проводять відповідно до способу тверднення в холодній шухляді PU. Для цього, каталізатор в газовій фазі пропускають через формовану суміш формувального матеріалу. Каталізаторами можуть бути речовини, що звичайно застосовують як каталізатори у способі тверднення в холодній шухляді. Зокрема переважно застосовують аміни як каталізатори, зокрема переважно диметилетиламін, диметил-n-пропіламін, диметилізопропіламін, диметил-n-бутиламін, триетиламін і триметиламін, або в газовій фазі, або як аерозолі.

Формований продукт, отриманий даним способом, може мати будь-як форму, звичайно застосовувану в ливарному виробництві. У переважному варіанті здійснення формований продукт має форму форм для лиття або ядер.

Крім того, даний винахід відноситься до формованого продукту, що може бути отриманий способом, описаним раніше. Такий формований продукт характеризується високою механічною стійкістю і низьким утворенням диму при литті металу.

Крім того, даний винахід відноситься до застосування цього формованого продукту для лиття металів, зокрема розливання заліза і розливання алюмінію.

Більш докладно даний винахід буде пояснено далі з посиланням на його переважні варіанти здійснення.

Приклад 1: Синтез фенольної смоли

1. 770,6 г фенолу, 984,3 г параформальдегіду (91%), 1,5 г дигідрату ацетату цинку і 279,6 г n-бутанолу додали в реакційну посудину, обладнану зворотним холодильником, термометром і мішалкою. Температуру суміші підвищували до 105 - 150°C при перемішуванні, і цю температуру підтримували до одержання показника переломлення (25°C) приблизно 1,5590. Потім, зворотній холодильник замінили на дистиляційну колону і температуру підвищили до 124 - 126°C за годину. Дистиляцію проводили при цій температурі до одержання показника переломлення (25°C) приблизно 1,5940. Потім дистиляцію продовжували при зниженому тиску до одержання показника переломлення (25°C) приблизно 1,6000. Вихід складав 78%.

Приклад 2: Отримання зв'язувальних

Поліольний компонент (зв'язувальний компонент 1):

Поліольні компоненти, викладені в таблиці 1, були отримані з фенольними смолами, отриманими в прикладі 1.

Таблиця 1: Композиція поліольних компонентів (зв'язувальний компонент 1) (ваг. %)

	не за даним винаходом					за даним винаходом					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11
Фенольна смола	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5
Жирнокислотний метиловий естер рапсової олії	32						16				
Ізопропіллауреат		32						16			
2-Етилгексил-2-етилгексаноат			32						16		
Тетраетилортофосфат				32						16	
DBE					32						16
2,2,4-Триметил-1,3-пентандіол-діізобутират						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

Ізоціанатний компонент (зв'язувальний компонент 2):

Поліізоціанатні компоненти, викладені в таблиці 2, були отримані полімерною обробкою 4,4'-MDI (метилендіфенілізоціанат).

5 Таблиця 2: Композиція поліізоціанатного компонента (зв'язувальний компонент 2) (ваг. %)

	не за даним винаходом					за даним винаходом					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Полімерно оброблений 4,4'-MDI	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Жирнокислотний метиловий естер рапсової олії	0	2					1				
Ізопропіллауреат		20						1			
2-Етилгексил-2-етилгексаноат			20						1		
Тетраетилортосилікат				20						1	
DBE					20						1
2,2,4-Триметил-1,3-пентадіол-діізобутират						2	1	1	1	1	1
						0	0	0	0	0	0

Приклад 3: Виготовлення продуктів дослідження

0,8 вагових частин розчинів фенольної смоли, зазначених у таблиці 1, і компонента поліізоціанату, зазначеного в таблиці 2, додавали один за одним у кожному випадку до 100 вагових частин кварцового піску H32 (Quarzwerte Frechen) і інтенсивно змішували лабораторним міксером (Vogel und Schemmann AG, Hahn, DE). Після змішування суміші протягом 2 хвилин суміші формувального матеріалу перемістили в накопичувальний бункер піскомітної стрижневої машини (Röperwerke, Gießereimaschinen GmbH, Viersen, DE) і ввели в інструмент для формування стисненим повітрям (4 бар). Потім формовані продукти тверднули газифікацією з 1 мл тріетиламіну (2 секунди, тиск 2 бар, потім 10 секунд продували повітрям).

Дослідні зразки з розмірами 220 мм x 22,36 мм x 22,36 мм, також відомі як дослідні зразки Georg-Fischer, були зроблені як дослідні продукти.

Для визначення міцностей на вигині дослідні зразки помістили в динамометр Georg Fischer, обладнаний 3-точковим пристроєм для гнучкості (DISA-Industrie AG, Schaffhausen, CH), і вимірювали силу, необхідну для згинання дослідних зразків в їх точці зламу.

Міцності на вигині вимірювали відповідно до наступного плану:

- безпосередньо після їх одержання;
- після зберігання протягом 24 годин при кімнатній температурі;
- після зберігання протягом 24 годин при 98% відносній вологості.

Також перевірили стійкість дослідних продуктів до покриттів на водній основі. Для цього дослідні зразки занурили в покриття на водній основі Miratec® DC 3 (ASK-Chemicals GmbH, Hilden, DE) на 3 секунди через 10 хвилин після їх одержання, а потім зберігали при кімнатній температурі 30 хвилин. Деякі дослідні зразки, покриті покриттям на водній основі, випробовували на міцність після зберігання 30 хвилин при кімнатній температурі. Інші сушили при 150°C 30 хвилин після 30 хвилин зберігання при кімнатній температурі. Після охолодження до кімнатної температури міцність цих дослідних зразків також перевіряли.

Результати дослідів міцності підсумовані в таблиці 3.

Таблиця 3: Досліди на міцність

Компонент 1	Компонент 2	не за даним винаходом					за даним винаходом					
		A1 B1	A2 B2	A3 B3	A4 B4	A5 B5	A6 B6	A7 B7	A8 B8	A9 B9	A10 B10	A11 B11
Міцність у N/cm <sup>2</sup> відразу через 24 години		14 5 460	11 0 415	11 5 410	15 0 440	11 0 440	1 75 490	1 80 500	2 00 495	1 75 470	1 60 455	13 5 44 0
Через 24 години при 98% відносної вологості		30 0	31 0	31 5	30 5	21 5	3 35	3 50	3 65	3 45	3 15	24 5
Покриття на водній основі (мокрі значення)		32 0	29 5	31 0	31 5	27 0	3 25	3 25	3 30	3 20	3 10	29 5
Покриття на водній основі (висушене)		47 0	45 5	45 5	48 0	48 0	5 10	5 35	5 30	5 25	5 00	49 0

Дослідні зразки, що одержали з застосуванням зв'язувальної системи, що містить 2,2,4-триметил-1,3-пентандіолдіізобутират, демонструють більш значну міцність. Більш значні міцності отримані тоді, коли у якості розчинника застосовували тільки 2,2,4-триметил-1,3-пентандіолдіізобутират. Проте, більш значні міцності також одержують тоді, коли розчинник містить жирнокислотні естери, що мають середню полярність, або також естери, що мають сильну полярність, і естери двохосновної кислоти або тетраетилортосилікат.

Приклад 4: Вплив частини 2,2,4-триметил-1,3-пентандіолдіізобутирату в розчиннику

Вплив інших розчинників досліджували з застосуванням прикладу ізопропіллауреату, що застосовували в різних співвідношеннях при додаванні до 2,2,4-триметил-1,3-пентандіолдіізобутирату. Композиція поліольного компонента для одержання дослідних зразків підсумована в таблиці 4. Композиція поліізоціанатного компонента підсумована у таблиці 5.

Таблиця 4: Композиція поліольного компонента (ваг. %)

	A2	A12	A8	A13	A6
Фенольна смола	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5
Ізопропіллауреат	32	22,4	16	9,6	
2,2,4-Триметил-1,3-пентадіол-діізобутират		9,6	16	22,4	32
Силан	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Таблиця 5: Композиція поліізоціанатного компонента (ваг. %)

	B2	B12	B8	B13	B6
Полімерно оброблений 4,4'- MDI	80	80	80	80	80
Ізопропіллауреат	20	14	10	6	
2,2,4-Триметил-1,3-пентандіолдіізобутират		6	10	14	20

Дослід на міцність:

Дослідні зразки одержали подібним способом, як у прикладі 3, і перевіряли їх міцність. Результати підсумовані в таблиці 6.



Таблиця 6: Дослід на міцність із застосуванням змішаних розчинників

Компонент 1 Компонент 2	A2 B2	A12 B12	A8 B8	A13 B13	A6 B6
Міцності N/cm <sup>2</sup> відразу через 24 години	110 415	190 450	200 495	200 485	175 490
Через 24 години при 98% відносної вологості	310	360	365	340	335
Покриття на водній основі (мокрі значення)	295	310	330	335	325
Покриття на водній основі (висушене)	455	500	530	490	510

## Результати:

5 Навіть невелика пропорція 2,2,4-триметил-1,3-пентандіолдіізобутирату, доданого до жирнокислотного естеру, призводить до збільшення міцності дослідних зразків.

Приклад 5: Застосування 2,2,4-триметил-1,3-пентандіолдіізобутирата в суміші з розчинниками різної полярності

10 Дослідний зразок Georg Fischer одержали подібним способом, як і в прикладі 1. Композиція поліольного компонента представлена у таблиці 7, а композиція поліізоціанатного компонента представлена у таблиці 8.

Таблиця 7: Композиція поліольного компонента (ваг. %)

	A14	A15	A16	A17	A18	A19
Фенольна смола	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5
Ізопропіллауреат	19,8	11	2,2	19,8	11	2,2
DBE	10	10	10			
Тетраетилортосилікат				10	10	10
2,2,4-Триметил-1,3-пентандіолдіізобутират	2,2	11	19,8	2,2	11	19,8
Силан	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

15 Таблиця 8: Композиція поліізоціанатного компонента (ваг. %)

	B14	B15	B16	B17	B1	B19
Фенольна смола	80	80	80	80	80	80
Ізопропіллауреат	9	5	1	9	5	1
DBE	10	10	10			
Тетраетилортосилікат				10	10	10
2,2,4-Триметил-1,3-пентандіолдіізобутират	1	5	9	1	5	9

## Дослід на міцність:

Міцність дослідних зразків визначали подібним способом як у прикладі 3. Результати дослідів на міцність підсумовані в таблиці 9.

Таблиця 9: Іспит на міцність

Компонент 1	A14	A15	A16	A17	A18	A19
Компонент 2	B14	B15	B16	B17	B18	B19
Міцність N/cm <sup>2</sup> відразу через 24 години	210 490	190 495	195 485	170 485	200 480	210 495
Через 24 години при 98% відносної вологості	340	330	345	300	305	305
Покриття на водній основі (мокрі значення)	305	295	305	260	275	275
Покриття на водній основі (висушене)	510	520	520	475	470	455

Результат:

- 5 Збільшення міцності дослідних зразків також спостерігали в жирнокислотних естерах, і застосовували сильно полярні розчинники, а також 2,2,4-триметил-1,3-пентандіолдіізобутират у зв'язувальній системі.

Приклад 6: Дослідження утворення диму

- 10 Дослідні зразки одержали зі зв'язувальними, зазначеними в таблиці 10, способом подібним способу у прикладі 3. Дослідні зразки зберігали в печі 1 хвилину при 650°C. Потім дослідні зразки витягли, утворення диму досліджували напроти темного фону і оцінювали суб'єктивно балами від 10 (дуже густий) до 1 (ледве помітний). Результат підсумований у таблиці 10.

Таблиця 10: Оцінка утворення диму

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

15

Утворення диму можна зменшити застосуванням 2,2,4-триметил-1,3-пентандіолдіізобутирату.

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

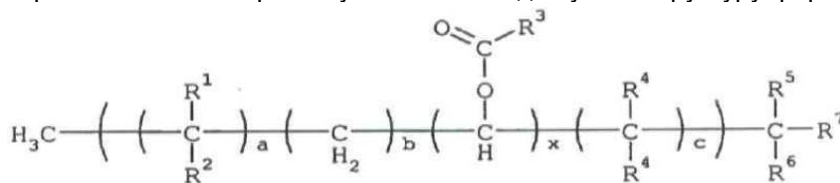
20

1. Суміш формувального матеріалу для одержання формованих продуктів у ливарній промисловості, яка містить щонайменше:

- 25 вогнетривкий основний формувальний матеріал, зв'язуючу систему на основі поліуретану, що містить поліізоціанатний компонент і поліольний компонент, яка **відрізняється** тим, що зв'язуюча система на основі поліуретану містить діестер карбонової кислоти розгалуженого алкандіолу в пропорції щонайменше, 3 мас. % та ароматичний розчинник в пропорції менше ніж 10 мас.% відносно зв'язуючої системи.

- 30 2. Суміш формувального матеріалу за п. 1, яка **відрізняється** тим, що діестер карбонової кислоти розгалуженого алкандіолу є присутнім у зв'язуючій системі в кількості більше ніж 5 мас. %.

3. Суміш формувального матеріалу за п. 1 або п. 2, яка **відрізняється** тим, що діестер карбонової кислоти розгалуженого алкандіолу має структуру формули



де незалежно від позиції замісників:

$R^1, R^7$ :  $H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, CH_2OC(O)R^3, OC(O)R^3$ ;

$R^2, R^4, R^5, R^6$ :  $H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ ;

$R^3$ : насичений, ненасичений або ароматичний вуглеводневий радикал, що має 1-19 атомів вуглецю, у якому також один або більше атомів водню можуть бути заміщені іншими

5 замісниками;

a, b, c: ціле число від 0 до 4;

x 0, 1 або 2; де:

щонайменше один з радикалів  $R^1, R^2$  і  $R^4$  не є воднем;

при  $R^1$  і  $R^7$ , що являють собою  $CH_2OC(O)R^3, OC(O)R^3, x=0$ ; і

10 сума  $a+b+c$  дорівнює щонайменше 2.

4. Суміш формувального матеріалу за будь-яким одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що діестер карбонової кислоти розгалуженого алкандіолу є 2,2,4-триметил-1,3-пентандіол-діізобутиратом.

5. Суміш формувального матеріалу за пп. 1-4, яка **відрізняється** тим, що зв'язуюча система на основі поліуретану включає щонайменше один жирнокислотний естер.

6. Суміш формувального матеріалу за п. 5, яка **відрізняється** тим, що кількість щонайменше одного жирнокислотного естеру в зв'язуючій системі на основі поліуретану складає менше ніж 90 мас. %.

7. Суміш формувального матеріалу за п. 5 або п. 6, яка **відрізняється** тим, що жирнокислотний естер являє собою метиловий естер, бутиловий естер і/або ізопропіловий естер.

8. Суміш формувального матеріалу за будь-яким одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що поліольний компонент є одержаним шляхом конденсації фенольного компонента та оксо-компонента.

9. Суміш формувального матеріалу за п. 8, яка **відрізняється** тим, що оксо-компонент представлений альдегідом.

10. Суміш формувального матеріалу за будь-яким одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що поліольний компонент представлений смолою бензилового ефіру.

11. Суміш формувального матеріалу за будь-яким одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що ізоціанатний компонент являє собою аліфатичний, ароматичний або гетероциклічний ізоціанат щонайменше із двома ізоціанатними групами на молекулу або суміш їх олігомерів, або полімерів.

12. Суміш формувального матеріалу за будь-яким одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що зв'язуюча система присутня в пропорції 0,5-10 мас. % відносно маси вогнетривкого основного формувального матеріалу.

13. Спосіб одержання ливарної форми для ливарної промисловості, який **відрізняється** тим, що включає наступні стадії, на яких:

забезпечують суміш формувального матеріалу, описану в будь-якому з пп. 1-12;

формують суміш формувального матеріалу для одержання формованого продукту;

здійснюють тверднення формованого продукту шляхом додавання каталізатора тверднення.

14. Спосіб за п. 13, який **відрізняється** тим, що каталізатор тверднення додають у газоподібній формі.

15. Спосіб за п. 13 або п. 14, який **відрізняється** тим, що тверднення здійснюють в основному при кімнатній температурі.

16. Формований продукт для ливарної промисловості, одержаний способом за одним з пп. 13-15.

17. Застосування формованого продукту за п. 16 для лиття металів.

---

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601