



УКРАЇНА

(19) UA (11) 36303 (13) U

(51) МПК (2006)

B22C 1/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КАРБАМІДОФУРАНОВОГО СПОЛУЧНОГО ДЛЯ ХОЛОДНОТВЕРДІЮЧИХ ПІЩАНО-СМОЛЯНИХ СУМІШЕЙ

1

2

(21) u200804752

(22) 14.04.2008

(24) 27.10.2008

(46) 27.10.2008, Бюл.№ 20, 2008 р.

(72) БАФРАДЖЯН ЕДУАРД ВІТАЛІЙОВИЧ, UA,
ГАРМАШ ВОЛОДИМИР ВІКТОРОВИЧ, UA, АФА-
НАС'ЄВА СВІТЛАНА АНАТОЛІЙВНА, UA, СІДОРКІ-
НА ЛУІЗА ПЕТРІВНА, UA, ПАРАХІН МІХАІЛ ІВА-
НОВИЧ, UA, ЗОЛОТУХІНА ГАЛІНА ІВАНІВНА, UA
(73) ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДА-
ЛЬНІСТЮ "ФОРМУВАЛЬНІ СМОЛИ УКРАЇНИ", UA,
БАФРАДЖЯН ЕДУАРД ВІТАЛІЙОВИЧ, UA, ГАР-
МАШ ВОЛОДИМИР ВІКТОРОВИЧ, UA

(57)

Спосіб одержання карбамідофуранового сполуч-
ного для холоднотвердіючих піщано-смоляних
сумішей шляхом конденсації формальдегідвмісної
речовини (концентрат КФК-80, КФК-85) з першою
порцією карбаміду в спиртово-водному розчині зі

змінною кислотністю з наступною взаємодією з
додатковою кількістю карбаміду і фурфурілового
спирту, який **відрізняється** тим, що на першій
стадії конденсації як формальдегідвмісну речови-
ну використовують карбамідоформальдегідний
концентрат, у якому присутні уронові і триазинові
цикли, а також використовують етиленгліколь і
фурфуріловий спирт у кількості 0,01 моль та 0,5
моль на 1 моль формальдегіду, а на другій стадії
для створення кислого середовища використову-
ється 30% водний розчин рівномірних масових
частин суміші солей NH_4Cl і $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, які при на-
гріванні створюють кислотну реакцію, на другій стадії
доконденсації із другою порцією карбаміду вико-
ристовують буферну добавку - кристалічну буру і
етиленгліколь, у кількості 0,01-0,1 моль на 1 моль
залишкового формальдегіду, а також аміносилян
(АГМ-9 або А-110), що вводять в готову смолу в
кількості 0,1-3 % від маси смоли.

Корисна модель належить до хімічної промис-
ловості й стосується технології одержання моди-
фікованих карбамідоформальдегідних смол,
використовуваних як сполучного для холоднотве-
рдіючих песчаносмоляних сумішей при виготов-
ленні ливарних стержнів і форм.

Відомий спосіб [Р.С. Барштейн, И.А. Сорокіна
«Каталическая поліконденсація», Москва, «Хі-
мія», 1988р., стор.238-239].

По технології французької фірми «Nobel
Hoechst Chimie» при одержанні карбамідоформа-
льдегідних олигомерів, модифікованих фурфу-
риловим спиртом, поліконденсацію проводять при
t 96-98°C у лужному середовищі (pH=8,0-9,0), по-
тім у кислому середовищі (pH=4,9-5,3). По досяг-
ненні в'язкості розчину рівної 13,3-14,0сек. по ВЗ-4
його pH збільшують до pH 7,0-8,0 за допомогою
лугу й упаривають під вакуумом до в'язкості 18-
20сек.

Потім, після додавання фурфурілового спир-
ту, pH змінюють до 7,5-8,5.

На першій стадії процес проводять як газо-
фазний.

Недоліки цього процесу:

- складна технологічна схема (газовий реак-
тор, абсорбційна колона й т.д)
- наявність сировини: метиловий спирт (мета-
нол)-яд!
- наявність стічних вод утримуючу отруту! (ме-
танол, формальдегід);
- викиди в атмосферу інертних газів після оки-
снювання метанолу в реакторі.

Відомий спосіб [пат.2044590, Росія, МПК (б)
C1B22C1/22 27.09.1995р.]

Карбамідофенолофуранове сполучне для ви-
готовлення ливарних стержнів.

Прийме карбамідофурановий олигомер одер-
жують у результаті реакції конденсації карбаміду з
формальдегідом спочатку в лужному середовищі,
а потім у кислому середовищі з наступним сушін-
ням і сполученням отриманої смоли з фурфуріло-
вим спиртом.

(13) U

(11) 36303

(19) UA

У реактор завантажують формалін й 4% р-р NaOH доводять до pH 7,5-8,5. Потім завантажують першу порцію карбаміду, піднімали температуру до 94-100°C проводять конденсацію протягом 30 хвилин.

Потім завантажують 2% р-р H_2SO_4 доводять рН до 5,0-5,4 при t 94-100 проводять конденсацію 30хв.

Після закінчення процесу конденсації доводять рН до 8,5-9,0, знижують температуру до 60-75°C. Смолу сушать під вакуумом до досягнення в'язкості 60-100°C по ВЗ-246 (сопло 4мм) і коефіцієнти k_f 1,460-1,465.

Після закінчення процесу сушіння в реактор завантажують другу порцію карбаміду.

Доконденсацію смоли проводять при 55-60°C протягом 1 години.

Недолік високий зміст азоту до 9% і високий залишковий формальдегід.

Сполучним, отриманим цим способом, забезпечує досягнення високих прочностних показників стрижнів і форм.

Найближчим технічним рішенням є спосіб [пат. Ru 2048950, Росія МПК 1B22C1/22, 1995] одержання карбамідофуранового сполучного для холодно-твердіючих піщано-смоляних сумішей.

Корисна модель належить до ливарного виробництва для холоднотвердіючих піщаносмоляних сумішей, використовуваних при виготовленні ливарних стрижнів і форм. Суть корисної моделі: карбамідофуранове сполучне одержують двухстадійною конденсацією карбаміду, формальдегіду й фурфурілового спирту. На першій стадії роблять конденсацію карбаміду й формальдегіду спочатку в лужний потім у кислому середовищі, а на другій стадії конденсації одночасно з фурфуріловим спиртом вводять тетрагідрофуран у кількості 1,5-3,0 мас. % від кількості фурфурілового спирту. Реалізація корисної моделі дозволить знизити гігроскопічність стрижнів і форм і запобігти їх разупрочнення при витримці в умовах підвищеної щодо вологості повітря. 2 табл.

Недоліки цього способу:

- утворення стічних вод утримуючий метанол і формальдегід;

- більше соддержання залишкового формальдегіду в смолі;

- значні витрати на електроенергію за рахунок відгону води, тому що формалін містить 37% формальдегіду.

Технічним завданням корисної моделі є розробка способу одержання карбамідофуранового сполучного з низьким змістом вільного формальдегіду, азоту, залишкової води, що забезпечують піщаносмоляних сумішей при виготовленні ливарних стрижнів і форм до високих фізико-хімічних показників;

- оптимізація й інтенсифікація процесу синтезу, що дозволяє поліпшити екологічні й енергетичні показники за рахунок значного скорочення в часі відгону реакційної води на стадії концентрування реакційної маси.

Поставлене технічне завдання досягається при використанні в якості формальдегідвмісної сировини карбамідоформальдегідного концентрату (КФК-80, КФК-85). сполуки: масова частка кар-

баміду, % $24 \pm 2,0$, масова частка формальдегіду, % $60 \pm 2,0$, масова частка метанолу, % $\leq 0,3$.

Суть корисної моделі в способі одержання карбамідофуранового сполучного шляхом конденсації формальдегідвмісної речовини (КФК-80, або КФК-85).

З першою порцією карбаміду й нагріванням у спиртово-водному розчині зі змінною кислотністю при мольному відношенні формальдегід : карбамід : фурфуріловий спирт (Ф:К:ФС=(1,96-2,4):1:0,6) і етиленгліколя у кількості 0,01 моль на 1 моль формальдегіду. Доконденсацію із другою порцією карбаміду й фурфурілового спирту до кінцевого мольного співвідношення формальдегід : карбамід : фурфуріловий спирт (Ф:К:ФС=(1,4-1,8):1:(0,28-0,4) з додаванням етиленгліколя в кількості 0,01 моль на 1 моль залишкового формальдегіду, а також буферної добавки-кристалічної бури, при температурі 60-80°C и розрідженні мінус (0,6-0,8 кгс/см²) з метою відгону реакційної води, з метою одержання показника коефіцієнта рефракції k_f 1,498-1,502.

Після одержання смоли вводять модифікатор аміносилан (АГМ-9 або А-1100) у кількості 0,1-3% від маси смоли.

Технічний результат - оптимізація й інтенсифікація процесу синтезу карбамідофуранового сполучного з використанням при синтезі:

- у якості формальдегідвмісного сир'я - карбамідоформальдегідного концентрату (КФК-80 або КФК-85), що дозволяє поліпшити екологічні й енергетичні показники за рахунок значного скорочення в часі при відгоні реакційної води на стадії концентрування реакційної маси;

- присутні модифікатори уронові, триазинові цикли, етиленгліколь і буферна добавка - кристалічної бури, які дозволяють одержувати карбамідофуранову смолу з високими фізико-хімічними показниками.

Пропонована технологія одержання карбамідофуранового сполучного, дозволяє одержати смолу з низьким змістом формальдегіду, азоту й води, що видно з таблиці №1 та №2. Пропоноване технічне рішення відрізняється від відомого тим, що синтез проводять у присутності уронових і триазинових циклів й етиленгліколя.

- для створення кислого середовища використовують 30% водяний розчин рівномірних масових частин суміші солей NH_4Cl й $(NH_4)SO_4$, які при нагріванні здобувають кислу реакцію.

- на другій стадії доконденсації використовується буферна добавка-кристалічна бора.

- у готову смолу вводиться аміносилан (АГМ-9 або А-1100) у кількості 0,1-3% від маси смоли.

Корисна модель ілюструється наступним прикладом.

Приклад №1.

У реактор, оснащений мішалкою, зворотним холодильником, термометром, завантажують КФК із рН-6,0-8,0, фурфуріловий спирт, воду й карбамід у корисному співвідношенні формальдегід : карбамід : фурфуріловий спирт (Ф:К:ФС=(1,96-2,4):1:0,6).

Після повного розчинення карбаміду протягом 20-40хв при температурі 20-40°C перевіряють пробу реакційної маси на рН, що повинен бути в

межах 5,7-7,7. При рН вихідного середовища менше 5,7 додається розрахункова кількість 4%-го розчину гідроксида натрію. Завантажують суміш етиленгліколя в кількості 0,01 моль на 1 моль формальдегіду з наступним нагріванням реакційної маси 1,5°-3,0°С у хвилину до температури 90-94°С. При цій температурі реакційну суміш, витримують протягом 10-15хв. Далі температуру реакційної маси знижують до 80-82°С и додають 30% розчин солі NH_4Cl й $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, доводячи рН реакційного середовища до не вище 5,2. У дані умови продукт конденсують до моменту, коли при додаванні декількох крапель реакційної суміші уводу охолоджену до температури 11-15°С, буде утворюватися стійка каламуть. Потім зміст нейтралізують 4% розчином NaOH до рН 7,5-8,5. Потім температуру реакційної маси знижують до 65-70°С и завантажують другу порцію карбаміду, фурфуріловий спирт до досягнення молярного співвідношення формальдегід : карбамід : фурфуріловий спирт (Ф:К:Фс=(1,4-1,8):1:(0,28-0,48)). Також у реакційну масу вводиться бура в кількості 0,1-0,7% від

маси карбаміду та етиленгліколя у кількості 0,01-0,1 моля на 1 моль залишкового формальдегіду.

В реакторі при температурі 60-80°С и розряженні мінус 0,6-0,8кгс/см² продовжують доконденсацію з перерахованими вище продуктами, при цьому походить відгонка реакційної води з метою одержання показника коефіцієнта рефракції k_f 1,498-4,502.

Після одержання смоли вводиться модифікатор - аminosилан (АГМ-9 або а-1100), що вводиться в готову смолу при температурі 20-30° у кількості 0,1-3% від маси смоли.

Згідно наведеного опису й таблиць №1 та №2 видно, що запропонований спосіб дозволяє одержувати карбамідофуранову смолу із низьким змістом залишкового формальдегіда, води та азота, що дозволяє одержувати на основі такої смоли ХТС із високими фізико-хімічними показниками:

- оптимізувати та інтенсифікувати процес синтезу карбамідофуранової смоли за рахунок використання карбамідоформальдегідного концентрату, що дозволяє покращити екологічні та енергетичні показники технологічного процесу.

Таблиця №1

Власності карбамідофуранового сполучного за запропонованим способом та прототипом.

Показники	Значення показника	
	Прототип	Показник згідно корисної моделі
Мольне співвідношення формальдегід : карбамід : фурфуріловий спирт	(1,5÷2,0):(2,2÷2,6)	(1,4÷1,8):1:(0,28÷0,4)
Масова частка азота % не більше	Немає даних	≤8
Масова частка вільного формальдегіда, %	Немає даних	≤1,5
Масова частка залишку води, % не більше	Немає даних	≤4
Умовна в'язкість ВЗ-246, сопло 4мм, С, не более	14÷22	14÷27
Концентрація водневих іонів, рН	7,7÷8,7	7,7÷8,7
Строк зберігання смоли, міс.	≤3	>3

Таблиця №2

Технологічні властивості пісчано-смоляних сумішей	Показники властивості для пісчано-смоляних сумішей з сполучним	
	Прототип	Показники згідно корисної моделі
Живучість, хв	4-5	4-5
Міцність на растягіння, МПа, при витримки образців на повітрі при 20°С та відносної вологості повітря 40%, після		
1ч	0,25-0,36	0,25-0,4
3ч	1,05-1,15	1,1-1,2
24ч	1,35-1,5	1,38-1,7
Міцність на растягіння, МПа, після 24 годин при витримки образців на повітрі при 20°С та відносної вологості повітря 90%, після	1,2	1,3-1,45
Гігроскопічність, %	1,41	1,45-3,0