

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 15347

(13) С1

(46) 2012.02.28

(51) МПК

В 22С 1/22 (2006.01)

(54)

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ХОЛОДНОТВЕРДЕЮЩИХ СМЕСЕЙ

(21) Номер заявки: а 20091841

(22) 2009.12.22

(43) 2011.08.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный
технологический университет"
(ВУ)

(72) Авторы: Шишаков Евгений Павло-
вич; Шевчук Михаил Олегович;
Корнейчик Анатолий Константино-
вич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет"
(ВУ)

(56) US 6017978 А, 2000.
RU 2309813 С2, 2007.
SU 603184 А, 1984.
EP 0362486 А2, 1990.
EP 0058060 А1, 1982.
JP 55-156636 А, 1980.
JP 5-169186 А, 1993.
JP 59-73144 А, 1984.

(57)

Способ получения связующего для холоднотвердеющих смесей, включающий получение резольной смолы в щелочной среде при повышенной температуре, введение в нее кислого компонента и кремнийорганического соединения в количестве 0,1-0,5 % от массы смолы и смешение полученной смолы с полиизоцианатом и третичным амином, **отличающийся** тем, что для получения резольной смолы осуществляют конденсацию дифенилпропана, формальдегида и фурфуролового спирта, взятых в мольном соотношении 1:(3,0-4,0):(0,1-2,0), при рН 8-11, температуре 70-105 °С в течение 30-90 мин, нейтрализацию кислотой до рН 2-4, растворение в смеси метиловых эфиров жирных кислот и скипидара, обезвоживание смолы вакуумированием и выпаркой при давлении 5-15 кПа до остаточного содержания воды менее 0,5 % и отгонку скипидара, а в качестве кислого компонента используют фталевую, изофталевую, терефталевую кислоты или их смесь в количестве 0,3-0,8 % от массы смолы.

Изобретение относится к литейному производству, а именно к способу получения связующего для изготовления стержней из холоднотвердеющих смесей.

Известно связующее для холоднотвердеющих смесей на полиуретановой основе, состоящее из раствора бензилэфирной смолы и кремнийорганического соединения в органическом растворителе. Бензилэфирную смолу получают конденсацией фенола или его производных с формальдегидом или его производными, взятых в мольном соотношении альдегид : фенол 1:(1,0-0,58), в присутствии солей двухвалентных металлов. Растворителями бензилэфирной смолы служат эфиры дикарбоновых кислот, эфиры диэтиленгликоля, пропиленкарбонат, бутиловые эфиры таллового масла [1].

Недостатками связующего являются высокое содержание свободного фенола в связующем и низкая устойчивость отвержденного связующего во влажном воздухе.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения связующего для холоднотвердеющих смесей, включающий синтез резольной смолы из фенола, о-крезола, м-крезола или их смеси с формальдегидом, ацетальдегидом, пропиональдегидом, фурфуральдегидом или бензальдегидом, взятых в мольном соотношении альдегид : фенол (1,1-3,0):1, в щелочной среде, создаваемой солями двухвалентных металлов, растворение полученной резольной смолы в ксилоле, этилбензоле или ароматических углеводородах с температурой кипения 125-150 °С, введение в раствор смолы 0,05-0,15 % фтористоводородной кислоты и 0,1-0,5 % уреидосилана [2].

Недостатками способа являются высокое содержание фенола, крезолов и ароматических углеводородов в связующем, его высокая коррозионная активность, вызванная действием фтористоводородной кислоты, недостаточная устойчивость отвержденного связующего во влажном воздухе.

Задача изобретения - снижение токсичности и коррозионной активности связующего и повышение устойчивости отвержденного связующего во влажном воздухе.

Для достижения технического результата используют связующее для холоднотвердеющих смесей, состоящее из раствора резольной смолы в органическом растворителе, кислого компонента и 0,1-0,5 % кремнийорганического соединения, отличающееся тем, что резольную смолу получают конденсацией дифенилолпропана, формальдегида и фурфурилового спирта, взятых в мольном соотношении 1:(3,0-4,0):(0,1-2,0), в качестве кислого компонента используют фталевую, изофталевую, терефталевую кислоты или их смесь в количестве 0,3-0,8 % от массы смолы, а в качестве растворителя резольной смолы - метиловые эфиры жирных кислот. Конденсацию дифенилолпропана, формальдегида и фурфурилового спирта ведут при рН 8-11, температуре 70-105 °С в течение 30-90 мин, смолу нейтрализуют кислотой до рН 2-4, растворяют в метиловых эфирах жирных кислот и скипидаре, обезвоживают смолу вакуумированием и выпаркой при давлении 5-15 кПа до остаточного содержания воды менее 0,5 %, а затем отгоняют скипидар.

Использование резольной смолы, полученной совместной конденсацией дифенилолпропана, формальдегида и фурфурилового спирта, позволяет получить связующее, имеющее высокую прочность и водостойкость. Основой резольной смолы является продукт конденсации 2,2-ди-(4-гидроксифенил)-пропана (дифенилолпропан ГОСТ 12138-86) с формальдегидом. Молекула дифенилолпропана имеет четыре реакционноспособных атома водорода, способных замещаться молекулами формальдегида с образованием моно-, ди-, три- и тетраметиловых производных. Наиболее высокой реакционной активностью и способностью образовывать водостойкие продукты обладают три- и тетраметиловые производные. Для их получения необходимо использовать 3-4 моля формальдегида на 1 моль дифенилолпропана. Если количество формальдегида менее 3 моля на 1 моль дифенилолпропана, то образуются моно- и диметиловые производные дифенилолпропана, обладающие недостаточной прочностью. Если количество формальдегида составляет более 4 моля на 1 моль дифенилолпропана, то в смоле остается свободный формальдегид, увеличивающий токсичность связующего. Введение в реакционную смесь фурфурилового спирта позволяет получить связующее, имеющее повышенную водостойкость, термостойкость и хорошую растворимость в органических растворителях. Оптимальное количество фурфурилового спирта составляет 0,1-2,0 моль на 1 моль дифенилолпропана. При снижении количества фурфурилового спирта менее 0,1 моль на 1 моль дифенилолпропана получается смола, не обладающая достаточной водостойкостью. При увеличении количества фурфурилового спирта более 2 моля на 1 моль дифенилолпропана снижается содержание метиловых групп в смоле, что приводит к снижению механической прочности связующего.

ВУ 15347 С1 2012.02.28

Дифенилолпропан плохо растворим в водном формалине. Для повышения его растворимости и образования гомогенной среды в реакционную смесь вводят водный раствор щелочи с доведением рН до 8-11. При снижении рН менее 8 не обеспечивается однородность реакционной смеси, что приводит к получению смолы плохо растворимой как в воде, так и в органических растворителях. При увеличении рН более 11 реакционной среде содержится большое количество щелочи, на нейтрализацию которой расходуется значительное количество кислоты, и образуются соли, отрицательно влияющие на качество связующего.

Получение резольной смолы проводят при температуре 70-105 °С. При температуре менее 70 °С не происходит полного взаимодействия исходных компонентов, что повышает токсичность связующего. При повышении температуры более 105 °С происходит "сшивка" смолы с образованием нерастворимого продукта, непригодного для получения связующего.

Время синтеза смолы зависит от температуры и составляет 30-90 мин. При снижении времени синтеза менее 30 мин не происходит полного взаимодействия между исходными компонентами, что приводит к снижению качества смолы и повышению ее токсичности. При увеличении времени более 90 мин образуется смола плохо растворимая в воде и органических растворителях.

Резольная смола, полученная конденсацией дифенилолпропана, формальдегида и фурфуролилового спирта находится в ионной форме, хорошо растворимой в воде и не растворимой в органических растворителях. Для получения связующего, растворимого в органических растворителях, смолу нейтрализуют до рН 2-4 раствором минеральной или органической кислоты (соляной, серной, азотной, фосфорной, муравьиной). После нейтрализации образуется смола, растворимая в полярных органических растворителях. Наилучшим растворителем является смесь метиловых эфиров жирных кислот СТБ 1657-2006, полученных переэтерификацией растительного масла. Эфиры содержат двойные углерод-углеродные связи и могут взаимодействовать с полиизоцианатами, кислородом воздуха и другими компонентами с образованием "сетчатого" полимера, служащего дополнительным связующим. Расход растворителя составляет 20-40 % от массы смолы и выбран из условия обеспечения оптимальной вязкости связующего.

Резольная смола, полученная в результате синтеза, содержит воду, источником которой служит водный раствор формальдегида, водные растворы щелочи и кислоты, а также вода, образовавшаяся в результате реакций конденсации смолы и нейтрализации щелочи. Вода разрушает полиизоцианаты и силаны с образованием веществ, не обладающих связующими свойствами. Для удаления воды используют метод отгонки с растворителем. В качестве растворителя для обезвоживания используют скипидар, образующий азеотропную смесь с водой и не обладающий токсическим действием. Удаление воды проводят методом вакуумирования и выпарки при давлении 5-15 кПа. При снижении давления менее 5 кПа снижается плотность паров воды и увеличивается их объем. Это удлиняет время операции обезвоживания, увеличивает расход энергии и затрудняет конденсацию паров. При повышении давления на стадии вакуум-выпарки более 15 кПа увеличивается температура отгонки воды из смолы, что приводит к продолжению реакции конденсации и получению связующего с высокой вязкостью. Остаточное содержание воды в связующем должно быть не более 0,5 %. При более высоком содержании воды происходит разложение кремнийорганического соединения и утрата "силанизирующего" эффекта. После сушки смолы проводят отгонку оставшегося скипидара.

Введение кислого компонента позволяет увеличить срок хранения связующего, повысить "живучесть" песчано-смоляной смеси благодаря торможению реакции образования полиуретана и повысить устойчивость связующего к действию влажного воздуха. Замена фтористоводородной кислоты, обладающей высокой токсичностью и коррозионной активностью, органическими кислотами позволяет повысить качество связующего. В каче-

ВУ 15347 С1 2012.02.28

стве кислого компонента используют фталевую, изофталевую, терефталевую кислоты или их смесь, не обладающие коррозионным действием. Кроме того, эти кислоты взаимодействуют с полиизоцианатами с образованием "сетчатого" полимера, обладающим дополнительным связующим действием. Оптимальное количество кислот составляет 0,2-0,8 % от массы резольной смолы. При снижении количества кислот менее 0,2 % не достигается водозащитный эффект и сокращается "живучесть" песчано-смоляной смеси. При увеличении количества кислот более 0,8 % необходимо увеличивать расход амина для протекания реакции образования полиуретана.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1.

В реактор объемом 2 дм³, снабженный рубашкой для обогрева, мешалкой, холодильником, декантатором, воздушной и вакуумной линией, заливают 284 г формалина концентрацией 37 %, что составляет 105 г безводного формальдегида или 3,5 моля. Затем включают мешалку и подают воду в обратный холодильник. В формалин засыпают 228 г (1 моль) дифенилолпропана и добавляют 50 % раствор едкого натра до достижения pH 10,0. После этого включают обогрев реактора, нагревают смесь до 85 °С и выдерживают при перемешивании 20 мин. Затем в реактор заливают 98 г (1 моль) фурфурилового спирта. Реакционную смесь дополнительно перемешивают 20 мин, а затем нейтрализуют 50 % раствором серной кислоты до pH 3,0. В результате синтеза получается 680 г смолы, содержащей 440 г сухих веществ и 240 г воды. К водной смоле добавляют 132 г метиловых эфиров жирных кислот и 132 г живичного скипидара. Холодильник переключают с обратного на прямое действие. Реактор подсоединяют к вакуумной линии и снижают давление со 101 по 7 кПа. Реакционная масса закипает и ее температура снижается до 35 °С. Смесь паров воды и скипидара направляют в холодильник, а сконденсировавшуюся жидкость - в декантатор. В декантаторе происходит разделение сконденсировавшейся воды и скипидара. Вода накапливается в ловушке, а жидкий скипидар сливается обратно в реактор. В результате удаления воды температура кипения обезвоженной смолы повышается до 45 °С при давлении 7 кПа. Из смолы отгоняют 238 г воды. Затем увеличивают нагрев смолы до 60-70 °С и отгоняют скипидар. После отгонки скипидара отключают реактор от вакуумной линии и подключают к воздушной линии.

В обезвоженную смолу добавляют 2,2 г фталевой кислоты и 2,2 г гаммааминопропилтриэтоксисилана (продукт АГМ-9), что составляет 0,5 % от массы сухих веществ смолы. В результате синтеза получают 580 г связующего, содержащего 0,35 % воды и 0,05 % формальдегида. Свободный фенол и ароматические углеводороды в связующем отсутствуют.

Для получения песчано-смоляной смеси берут 5000 г кварцевого песка, 35 г полученного связующего и 1,65 г аминного отвердителя фирмы Ashland Chemical Company (США). Смесь перемешивают 2 мин, а затем вводят 35 г полиизоцианатов фирмы Ashland Chemical Company. Песчано-смоляную смесь дополнительно перемешивают 2 мин. Из полученного состава изготавливают образцы-"восьмерки" по стандартной методике [3] и оставляют их отвердевать в условиях лаборатории (температура 18-20 °С, относительная влажность воздуха 50-80 %). Через 1; 3 и 24 ч с момента изготовления образцы-"восьмерки" испытывают на разрыв по методике, принятой в литейном производстве [3]. Среднее значение прочности на разрыв составляет 2,14; 2,73 и 3,31 МПа соответственно. Образцы, полученные выдержкой в течение 24 ч в условиях лаборатории, помещают в эксикатор, в который установлена выпарная чашка с водой. Образец выдерживают в указанных условиях при относительной влажности воздуха 100 % в течение 24 ч. Затем образцы извлекают из эксикатора и измеряют их прочность на разрыв. Среднее значение прочности составляет 3,14 МПа (95 % от первоначального значения).

Пример 2 выполнен по условиям примера 1. Отличие состоит в том, что мольное соотношение дифенилолпропан:формальдегид:фурфуриловый спирт составляет 1:4,0:1,5.

BY 15347 C1 2012.02.28

Синтез резольной смолы ведут при pH 8,5 и температуре 75 °С в течение 80 мин. Смолу нейтрализуют 30 % раствором азотной кислоты до pH 2,5. В обезвоженную смолу добавляют терефталевую кислоту в количестве 0,7 % от массы смолы. Полученное связующее содержит 0,43 % воды и 0,15 % формальдегида. Фенол и ароматические углеводороды в связующем отсутствуют. Получение песчано-смоляной смеси, образцов-"восьмерок" и их испытания проводят по условиям примера 1. Средние показатели прочности образцов на разрыв составили 2,22; 2,83; 3,41 МПа через 1; 3 и 24 ч отверждения соответственно. После выдержки в эксикаторе средняя прочность образцов снизилась до 3,28 МПа, что составляет 96 % от первоначального значения.

Пример 3 выполнен по условиям примера 1. Отличие состоит в том, что мольное соотношение дифенилолпропан:формальдегид:фурфуроловый спирт составляет 1:3,1:0,2. Синтез смолы ведут при pH 10,5 и температуре 100 °С в течение 35 мин. Смолу нейтрализуют 65 % раствором фосфорной кислоты до pH 3,5. В обезвоженную смолу добавляют изофталевою кислоту в количестве 0,35 %. Полученное связующее содержит 0,43 % воды и 0,15 % формальдегида. Фенол и ароматические углеводороды в связующем отсутствуют. Получение песчано-смоляной смеси, образцов-"восьмерок" и их испытания проводят по условиям примера 1. Средние показатели прочности на разрыв составили 1,78; 2,75; 3,08 МПа через 1; 3 и 24 ч отверждения соответственно. После выдержки в эксикаторе средняя прочность образцов снизилась до 3,02 МПа, что составляет 98 % от первоначального значения.

Пример 4 выполнен по условиям примера 1. Отличие состоит в том, что в качестве катализатора отверждения используют триэтиламин. Образцы-"восьмерки" продувают парами триэтиламина в течение 15 с при расходе триэтиламина 5 % от массы связующего. Средние показатели прочности образцов на разрыв составили 3,37; 3,44; 3,58 МПа через 1; 3 и 24 ч отверждения соответственно. После выдержки в эксикаторе средняя прочность не изменилась и составила 3,58 МПа.

Примеры 5-8 выполнены по условиям примера 1 при граничных значениях параметров способа.

Примеры 9-13 выполнены по условиям примера 1 при запредельных значениях параметров способа.

Пример 14 выполнен по условиям прототипа. В качестве связующего используют резольную смолу фирмы Ashland Chemical Company (США), содержащую 0,74 % фенола, 0,62 % формальдегида и 14,8 % ароматических углеводородов. Средняя прочность образцов на разрыв составила 2,23; 2,74; 3,41 МПа. После выдержки в эксикаторе средняя прочность образцов снизилась до 2,87 МПа, что составляет 84 % от первоначальной.

Пример 15 выполнен по условиям примера 14. Отличие состоит в том, что образцы продували триэтиламиноом по условиям примера 4. Средние показатели прочности на разрыв составили 3,47; 3,58 и 3,67 МПа через 1; 3 и 24 ч выдержки соответственно. После выдержки в эксикаторе средняя прочность составила 3,19 МПа, что составляет 87 % от первоначального значения.

Условия получения связующего приведены в табл. 1, состав связующего представлен в табл. 2, а прочностные свойства связующего показаны в табл. 3.

Реализация изобретения позволяет снизить содержание формальдегида в связующем в 5-25 раз и получить связующее, не содержащее фенол и ароматические углеводороды. Использование изобретения возможно на предприятиях, имеющих литейное производство по способу "Gold-box-amin-процесс": Минском тракторном заводе, Минском автомобильном заводе, Белорусском автомобильном заводе.

Таблица 1

Условия получения связующего

№ примера	Мольное соотношение компонентов			Условия получения смолы			рН нейтрализации	Давление стадии вакуум-упаривания, кПа	Кислый компонент	
	дифенилпропан	формальдегид	фурфуриловый спирт	рН	температура, °С	время, мин			вид	количество, мас. %, от массы смолы
1	1,0	3,5	1,0	10,0	85-100	40	3,0	7	ФК	0,5
2	1,0	4,0	1,5	8,5	75	80	2,5	7	ТФК	0,7
3	1,0	3,1	0,2	10,5	100	35	3,5	7	ИФК	0,3
4	1,0	3,5	1,0	10,0	85-100	40	3,0	7	ФК	0,5
5	1,0	3,0	0,1	8,0	70	30	3,0	5	ФК	0,2
6	1,0	3,0	2,0	10,0	105	90	3,5	10	ФК	0,4
7	1,0	4,0	1,0	9,0	80	80	2,0	15	ФК	0,8
8	1,0	4,0	1,0	9,0	90	80	4,0	10	ФК	0,6
9	1,0	2,9	0,05	7,5	65	60	3,0	10	ФК	0,1
10	1,0	2,9	2,1	11,5	110	60	3,0	10	ФК	1,0
11	1,0	2,9	2,0	8,0	100	70	5,0	7	ФК	0,1
12	1,0	4,5	1,5	9,0	90	100	4,5	4	ФК	1,0
13	1,0	4,2	2,2	10,0	80	20	1,5	20	ФК	1,2
14 (прото-тип)	1,0 фенол	2,0	-	-	105-115	-	-	-	HF	0,1

Примечание: ФК - фталевая кислота, ТФК - терефталевая кислота, ИФК - изофталевая кислота, HF - фтористоводородная кислота.

Таблица 2

Состав связующего

Содержание компонентов, мас. %

№ примера	Содержание компонентов, мас. %							
	сухие вещества	растворитель	кислый компонент	силан	вода	формальдегид	фенол	ароматические углеводороды
1	76,2	23,8	0,38	0,38	0,35	0,05	0,00	0,0
2	75,4	24,6	0,53	0,40	0,43	0,15	0,00	0,0
3	74,4	25,6	0,22	0,41	0,44	0,03	0,00	0,0
4	76,2	23,8	0,38	0,38	0,35	0,05	0,00	0,0
5	71,4	38,6	0,28	0,10	0,45	0,03	0,00	0,0
6	83,3	16,7	0,48	0,50	0,50	0,03	0,00	0,0
7	71,4	38,6	1,12	0,25	0,50	0,25	0,00	0,0
8	83,3	16,7	0,72	0,45	0,50	0,28	0,00	0,0
9	65,5	34,5	0,15	0,35	0,63	0,04	0,00	0,0
10	85,0	15,0	1,18	0,05	0,72	0,05	0,00	0,0
11	67,5	32,5	0,15	0,60	0,85	1,43	0,00	0,0
12	80,0	20,0	1,25	0,45	0,90	1,05	0,00	0,0
13	75,0	25,0	1,60	0,70	1,05	0,37	0,00	0,0
14 (прототип)	67,5	32,5	0,10	0,50	0,15	0,74	0,74	14,8

Таблица 3

Прочностные свойства связующего

№ примера	Прочность на разрыв (МПа) образцов после выдержки в сухом воздухе, ч			Прочность образцов на разрыв после выдержки в течение 24 ч во влажном воздухе	
	1	3	24	МПа	% от первоначальной
1	2,14	2,73	3,31	3,14	95
2	2,22	2,83	3,41	3,28	96
3	1,78	2,75	3,08	3,02	98
4	3,37	3,44	3,58	3,58	100
5	1,87	3,34	3,11	2,87	92
6	1,54	2,37	3,27	2,85	87
7	2,27	2,47	3,14	2,67	85
8	2,48	2,35	3,05	2,74	90
9	1,84	2,14	3,18	2,67	84
10	1,75	2,05	3,14	2,40	76
11	1,67	1,94	3,04	2,26	74
12	1,54	1,85	2,94	2,14	75
13	1,37	1,77	2,87	2,24	78
14 (прототип)	2,23	2,74	3,41	2,87	84
15 (прототип)	3,47	3,58	3,67	3,19	87

Примечание: в примерах 1-3, 5-14 в качестве катализатора использовали 4-фенилпропилпиридин, в примерах 4 и 15 - триэтиламин.

ВУ 15347 С1 2012.02.28

Источники информации:

1. Заявка Германия 19850833, 2000.
2. Патент США 6017978, 2000 (прототип).
3. Лабораторные работы по технологии литейного производства / Под ред. А.В. Курдюмова. - М.: Машиностроение, 1990. - 272 с.