



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **95138** (13) **U**
(51) МПК (2014.01)
B22C 1/00
C07D 407/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2014 07378	(72) Винахідник(и): Каратєєв Арнольд Михайлович (UA), Пономаренко Ольга Іванівна (UA), Літвінов Денис Олександрович (UA), Калкаманова Олеся Салімовна (UA), Берлізева Тетяна Вікторівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 01.07.2014	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.12.2014	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.12.2014, Бюл.№ 23	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків-2, 61002 (UA)

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ХОЛОДНОТВЕРДІЮЧИХ СУМІШЕЙ

(57) Реферат:

Спосіб одержання холоднотвердіючих сумішей включає одержання мономерного зв'язуючого. Мономерне зв'язуюче одержують шляхом карбонізації фурфурилгліцидного етеру вуглекислим газом за атмосферних умов і температури 90-100 °С у присутності каталізаторів карбонізації.

UA 95138 U

Корисна модель належить до ливарного виробництва, а саме до складів холоднотвердіючих сумішей (ХТС) при формуванні ливарних стрижнів та форм.

Відомі холоднотвердіючі суміші (ХТС), які містять вогнетривкий наповнювач, водний розчин силікату лужного металу та отверджувача з категорії естерів - діацетину, триацетину [1].
 Недоліком відомого способу є не рівнозначність зі своєї хімічної активності цих естерів відносно силікату лужного металу і тому для отримання ХТС з заданої живучості ці естери необхідно змішувати у різних співвідношеннях, окрім того ще одним з недоліків діацетину та триацетину є їх спосіб одержання - реакцією естерифікації гліцерину з оцтовою кислотою можливо одержати тільки діацетин, триацетин одержують взаємодією гліцерину з оцтовим ангідридом, який в теперішній час є прекурсором і тому роботи з оцтовим ангідридом обмежені.

Найбільш близьким по технічній суті до пропонованого є відомий спосіб одержання ХТС для ливарних стрижнів та форм при застосуванні суміші, яка має у своєму складі вогнетривкий наповнювач (кварцовий пісок), водний розчин силікату лужного металу та отверджувач - пропіленциклокарбонат з наступним співвідношенням компонентів (ваг. %) [2]:

вогнетривкий наповнювач	80,0-110
водний розчин силікату лужного металу (М 2,0-3,0, щільність 1,2-1,5 г/см ³)	2,0-7,0
пропіленциклокарбонат (щільність 1,2 г/см ³)	0,1-1,0
алкілсульфат, фракції C ₁₀ -C ₁₁	0,5
вода	2,2.

Загальними ознаками відомого способу (найближчого аналога [2]) і способу, що заявляється, є застосування у складі ХТС фурфурілоксипропілциклокарбонату (ФОПЦК), який одержується карбонізацією фурфурилгліцидного етеру при атмосферному тиску оксидом вуглецю у присутності каталізаторів з категорії тетразаміщених галогенних солей амонію або фосфонію і за температури 90-100 °С.

До недоліків відомого способу (найближчого аналога [2]) варто віднести наступне:

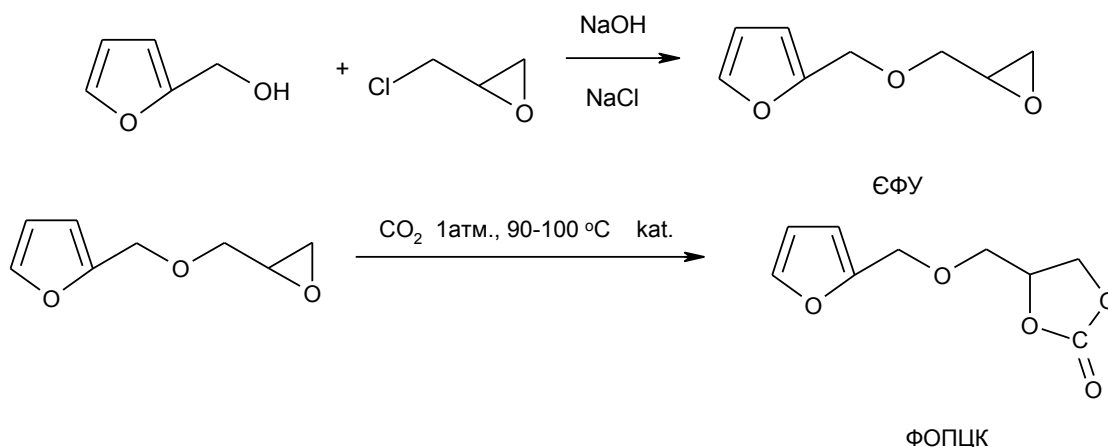
- пропіленциклокарбонат в теперішній час одержують взаємодією CO₂ з пропіленоксидом і за температури 150-200 °С, під тиском від 5,0-10,5 МПа і більше, з використанням гомогенних каталізаторів (четвертинної амонієвої солі і галогенідів лужних металів) однак, одержані таким способом алкіленциклокарбонати містять велику кількість галогенвмісних домішок. Крім того, більшість подібних каталізаторів швидко втрачають свою активність або сприяють перебігу побічних процесів, наприклад, взаємодії оксиранових (епоксидних) циклів між собою, а не з CO₂;

- холоднотвердіючі суміші при виготовленні ливарних стрижнів та форм з застосуванням пропіленциклокарбонату, мають обмежену живучість (10-12 хвилин), що значно утруднює його використання за підвищених температурах повітря при виготовленні крупногабаритних форм та стрижнів.

- пропіленциклокарбонат (ПЦК) виготовляють з вихідної сировини нафтохімічного синтезу і тому ПЦК в теперішній час є дорогим, в Україні не виготовляється, поставки можливі з Росії і Китаю.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалення способу одержання ХТС для виготовлення ливарних стрижнів та форм, в якому за рахунок використання щорічно відновлювальної сировини України (відходи сільськогосподарської діяльності - біомаса - лушпайки насіння, висівки, кукурудзяні кочережки, соломка, очерет тощо), з якої вилучається фурфурол, фурфуріловий спирт. Фурфуріловий спирт слугує вихідною сировиною для каталітичної карбонізації фурфурилгліцидного етеру CO₂ і одержання ФОПЦК. ФОПЦК - екологічно безпечна сполука як на стадії одержання, а також і на стадіях холодного формування стрижнів, опок і на стадії гарячого формування відливок при заливці розплавів металів з температурою 1500-1550 °С. При хіміко-термічній деструкції формуючих елементів у довкіллі виділяється CO₂ і пари води.

Таким чином, поставлена задача вирішується в способі одержання холоднотвердіючих сумішей, що включає одержання мономерного зв'язуючого, згідно з корисною моделлю мономерне зв'язуюче одержують шляхом карбонізації фурфурилгліцидного етеру вуглекислим газом за атмосферних умов і температури 90-100 °С у присутності каталізаторів карбонізації за схемою:



Реакції карбонізації ЕФУ проведені у присутності каталізаторів різного складу і різної активності за атмосферних умов та м'яких температур - 90-100 °С. Застосування нових, більш активних каталізаторів, дозволяє значно скоротити процес карбонізації ЕФУ і досягти цільового виходу ФОПЦК практично зі 100 % виходом.

В результаті використання корисної моделі, що заявляється, забезпечується одержання технічного результату, який полягає у спрощенні технологічного процесу за рахунок використання ЕФУ - рухлива рідина для карбонізації CO₂ під атмосферним тиском у присутності каталізаторів, які розчиняються в ЕФУ і процес карбонізації перебігає в гомогенних і гомофазних умовах протягом 5-6 годин.

Проведення процесу карбонізації ЕФУ за рахунок використання інших, більш активних каталізаторів карбонізації, дозволяє значно спростити технологічний процес одержання ФОПЦК за атмосферних умов його проведення, за значно короткий час, а також за можливістю використовувати доступну вихідну сировину при забезпеченні високої якості цільового продукту.

Оскільки вихідна сировина - біомаса і до того ж є відходами сільськогосподарської діяльності її використання поліпшує екологічне становище, знижує собівартість цільового продукту - ФОПЦК, а сама технологія застосування ФОПЦК для ХТС, як композиційного матеріалу є одержанням нового полімерного наноконструкційного матеріалу з компонентів природної сировини, яка щорічно відновлюється. ФОПЦК при хіміко-термічному розкладі виділяє CO₂, який є карбонізуючим агентом рідкоскляної композиції, залишком після хіміко-термічного розкладу лишаються тверді продукти полімеризації подвійних зв'язків фуранового циклу, які абсолютно нетоксичні, і кварцовий пісок (після подрібнення отвердненої маси) знову повертається в технологічний цикл і, таким чином, використовується багаторазово.

За наявними у заявника відомостями сукупність суттєвих ознак, які характеризують суть корисної моделі, що заявляється, не відома з рівня техніки, що дозволяє зробити висновок про відповідність корисної моделі критерію "новизна".

Заявлений спосіб може бути багаторазово використаний у ливарному виробництві з одержанням очікуваного технічного результату, що дозволяє зробити висновок про відповідність корисної моделі критерію "промислова новизна".

Таким чином, холоднотвердіюча суміш для виготовлення ливарних стрижнів та форм, що заявляється, є технічним рішенням, яке відповідає усім умовам патентоздатності корисної моделі.

Одержання холоднотвердіючих сумішей (ХТС) для виготовлення стрижнів та форм для ливарного виробництва здійснюють таким чином.

Спочатку одержують фурфурилгліцидний етер (ЕФУ) епоксидуванням фурфурилового спирту епіхлоргідрином, як вказано в схемі, а потім проводять реакцію карбонізації ЕФУ з CO₂.

Приклад 1. Одержання ФОПЦК (фурфурилоксипропілциклокарбонату).

В тригорлу колбу циліндричного типу, оздоблену термометром в масі, зворотним холодильником та барботером - пористим фільтром типу фільтра Шотта завантажують фурфурилгліцидний етер (ЕФУ) - 6 г, каталізатор - тетрабутиламоній бромід (2 мас. % по відношенню до ЕФУ). Реакційну суміш нагрівають до 90 °С і подають CO₂ через барботер зі швидкістю 0,25 л/год. Реакцію проводять протягом 6 годин. Перебіг реакції контролюється по зміні епоксидного числа, ступінь завершеності складає 98 % від теоретичного і підтверджується за допомогою ІЧ-спектроскопії появою сильною смуги поглинання при 1790 см⁻¹, яка відповідає валентним коливанням карбонільної групи в циклокарбонатному кільці. З реакційної маси каталізатор вилучається промивкою водою з наступною дистиляцією ФОПЦК. Каталізатор повертається в процес карбонізації ЕФУ після вилучення води.

Фурфурілоксипропілциклокарбонат (ФОПЦК) - прозора рідина світло-жовтого кольору (температура кипіння 192-194 °С при 10 мм рт.ст., коефіцієнт заломлення $n_d^{20}=1,4920$, густина 1,45 г/см³ (при 25 °С).

Приклад 2. Приготування ХТС (холоднотвердіючих сумішей).

В змішувач (двошаровий екструдер або змішувач з Z-подібними мішалками) завантажують кварцовий пісок і додають спочатку ФОПЦК, перемішування проводять впродовж 3-4 хвилин, потім додають рідке скло (РС) і перемішують 2 хвилини. Загальний час перемішування 5-6 хвилин.

Такий порядок введення компонентів дозволяє рівномірно на рівні мономолекулярного шару змочити поверхню наповнювача отверджувачем, а потім ввести зв'язуюче (РС-рідке скло), тому що крайовий кут змочувальності у РС більший, ніж у ФОПЦК і тому для кращого розподілення реагуючих компонентів РС варто вводити після ФОПЦК, а не навпаки.

З метою визначення оптимального складу ХТС в таблиці наведені різні співвідношення між складовими ХТС.

Таблиця

Властивості для сумішей, які містять 4 % (вагова частка) РС та ФОПЦК в кількості від 0,3 до 3,0 % (вагова частка)

Кількість ФОПЦК	Міцність на стиснення, МПа					Вибиваємість, МПа	Живучість, хв.	Осипаємість
	30 хв.	1 год.	1,5 год.	3,0 год.	24 год.			
0,30	0,18	0,27	0,42	0,73	2,21	0,74	12-13	0,066
0,35	0,20	0,28	0,46	0,74	2,32	0,78	13	0,070
0,40	0,22	0,30	0,48	0,76	2,43	0,83	13-14	0,070
0,60	0,24	0,32	0,50	0,80	1,87	1,02	14-15	0,07
0,80	0,26	0,36	0,61	0,87	1,64	1,30	14-16	0,08
1,0	0,29	0,41	0,69	0,91	1,50	1,37	16-18	0,10
2,0	0,33	0,43	0,61	0,91	1,37	1,55	20-22	0,11
3,0	0,39	0,45	0,69	1,05	1,14	2,06	23-25	0,13

Таким чином, застосування пропонованого способу одержання холоднотвердіючих сумішей для ливарного виробництва дозволяє використання доступної щорічно відновлювальної сировини, значно спрощує весь технологічний процес, який можливо перевести на безперервний з застосуванням автоматичної лінії формування, відсутності відходів виробництва та значної економії енергоспоживання.

По даній корисній моделі проведені випробування при виготовленні виробів з чорних та кольорових металів в умовах реальних виробництв, що підтвердили позитивний ефект очікуваних технічного, економічного та екологічного результатів.

Джерела інформації:

1. Пат. Англії № 1260439, кл с 3 N, 1972. - аналог.

2. Авт. свід. СССР № 532986 А, 23.06.1983, Бюл. № 23. – найближчий аналог.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб одержання холоднотвердіючих сумішей, що включає одержання мономерного зв'язуючого, який **відрізняється** тим, що мономерне зв'язуюче одержують шляхом карбонізації фурфурілгліцидного етеру вуглекислим газом за атмосферних умов і температури 90-100 °С у присутності каталізаторів карбонізації.

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

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