



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 137 500 B9**

(12) **KORRIGIERTE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

Hinweis: Bibliographie entspricht dem neuesten Stand

(15) Korrekturinformation:
Korrigierte Fassung Nr. 1 (W1 B1)
Korrekturen, siehe Seite(n) 2, 3, 10

(51) Int Cl.7: **B22C 1/22**

(48) Corrigendum ausgegeben am:
14.12.2005 Patentblatt 2005/50

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP1999/008419

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
24.03.2004 Patentblatt 2004/13

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2000/025957 (11.05.2000 Gazette 2000/19)

(21) Anmeldenummer: **99957988.1**

(22) Anmeldetag: **04.11.1999**

(54) **BINDEMITTELSYSTEM ZUR HERSTELLUNG VON KERNEN UND GIESSFORMEN AUF
POLYURETHANBASIS**

BINDER SYSTEM FOR PRODUCING POLYURETHANE-BASED CORES AND MOULDS

SYSTEME DE LIANTS POUR PRODUIRE DES NOYAUX ET DES MOULES A FONDRE A BASE
DE POLYURETHANE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
RO SI

- **WEICKER, Günter**
D-42699 Solingen (DE)
- **KOCH, Diether**
D-40822 Mettmann (DE)
- **WERNER, Andreas**
D-40597 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **04.11.1998 DE 19850833**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.10.2001 Patentblatt 2001/40

(74) Vertreter: **Vossius & Partner**
Siebertstrasse 3
81675 München (DE)

(73) Patentinhaber: **Ashland-Südchemie-Kernfest
GmbH**
40721 Hilden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 539 807 WO-A-98/02473
US-A- 4 657 950 US-A- 4 848 442
US-A- 5 101 001

(72) Erfinder:
• **ROZE, Jean-Claude**
F-27600 Gaillon (FR)

EP 1 137 500 B9

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Bindemittelsystem zur Herstellung von Kernen und Gießformen auf Polyurethanbasis.

[0002] Die unter der Bezeichnung "Cold-Box-Verfahren" oder "Ashland-Verfahren" bekannt gewordene Methode der Kernherstellung hat in der Gießereiindustrie eine Spitzenstellung erobert. Zur Bindung des Sandes werden bei diesem Verfahren Zwei-Komponenten-Polyurethan-Systeme eingesetzt. Die Komponente 1 besteht dabei aus der Lösung eines Polyols, das mindestens zwei OH-Gruppen pro Molekül enthält. Die Komponente 2 ist die Lösung eines Polyisocyanats mit mindestens zwei NCO-Gruppen pro Molekül. Die Aushärtung des Bindemittelsystems erfolgt mit Hilfe von basischen Katalysatoren. Flüssige Basen können dem Bindemittelsystem vor der Formgebung zugemischt werden, um die beiden Komponenten zur Reaktion zu bringen (US-A-3,676,392). Eine weitere Möglichkeit besteht nach US-A-3,409,579 darin, gasförmige tertiäre Amine nach der Formgebung durch das Formstoff-/Bindemittelsystem-Gemisch zu leiten.

[0003] In den beiden genannten Patenten werden Phenolharze als Polyole verwendet, die durch Kondensation von Phenol mit Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, in flüssiger Phase bei Temperaturen bis ca. 130°C in Gegenwart katalytischer Mengen von Metallionen erhalten werden. In US-A-3,485,797 wird die Herstellung solcher Phenolharze detailliert beschrieben. Außer unsubstituiertem Phenol können substituierte Phenole, vorzugsweise o-Kresol und p-Nönylphenol, zum Einsatz kommen (z.B. EP-A-183 782). Als weitere Reaktionskomponente können nach EP-B-0 177 871 bei der Herstellung der Phenolharze aliphatische Monoalkohole mit ein bis acht Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Durch die Alkoxylierung sollen die Bindemittelsysteme eine erhöhte thermische Stabilität besitzen. Als Lösungsmittel für die Phenol-Komponente werden überwiegend Gemische aus hochsiedenden polaren Lösungsmitteln (z.B. Ester und Ketone) und hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Die Polyisocyanate werden dagegen bevorzugt in hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen gelöst. In der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 771 599 werden Formulierungen beschrieben, bei denen durch Verwendung von Fettsäuremethylestern ganz oder zumindest weitgehend auf aromatische Lösungsmittel verzichtet wird. Die Fettsäuremethylester werden dabei entweder als Alleinlösungsmittel oder unter Zusatz von polaritätserhöhenden Lösungsmitteln (Phenol-Komponente) bzw. aromatischen Lösungsmitteln (Isocyanat-Komponente) eingesetzt. Die mit diesen Bindemittelsystemen hergestellten Kerne lassen sich besonders leicht aus den Formwerkzeugen entfernen.

[0004] In der Praxis zeigen die entsprechend EP-A-0 771 599 formulierten Bindemittelsysteme jedoch einen gravierenden Nachteil: Beim Abguß entwickeln sie vermehrt Qualm und Rauch, so daß sie in vielen Gießereien nicht über das Versuchsstadium hinaus eingesetzt wurden.

[0005] Um die immer höheren Umweltstandards und Arbeitsschutzanforderungen zu erfüllen, besteht seit einigen Jahren ein wachsendes Interesse an Bindemittelsystemen, die keine oder nur wenig aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten.

[0006] Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein aromatenarmes bzw. -freies Bindemittelsystem zu entwickeln. Es ist weiterhin eine Aufgabe der Erfindung, ein Bindemittelsystem zur Verfügung stellen, das beim Abgießen eine geringe Qualmbildung aufweist. Die mit Hilfe dieses Bindemittelsystems hergestellten Formkörper sollen zudem eine gute Biegefestigkeit, vor allem Sofortfestigkeit, aufweisen.

[0007] Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein Bindemittelsystem umfassend eine Phenolharzkomponente und eine Polyisocyanatkomponente gekennzeichnet dadurch, daß die Phenolharzkomponente und/oder die Polyisocyanat-Komponente einen Fettsäureester umfaßt und die Phenolharzkomponente ein alkoxy-modifiziertes Phenolharz umfaßt, wobei weniger als 25 mol-% der Hydroxymethylgruppen im Phenolharz durch einen primären oder sekundären aliphatischen Alkohol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen verethert sind und wobei der Lösungsmittelanteil der Phenolharzkomponente höchstens 40 Gew.-% beträgt.

[0008] Weiterhin betrifft die Erfindung Formmassen, die Aggregate und bis zu 15 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Aggregate eines erfindungsgemäßen Bindemittelsystems umfassen.

[0009] Die Erfindung betrifft ebenfalls Verfahren zur Herstellung eines Gießformteils umfassend

- a. Vermischen von Aggregaten mit dem erfindungsgemäßen Bindemittelsystem in einer bindenden Menge von bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Aggregate;
- b. Einbringen des in Schritt (a) erhaltenen Gießgemischs in eine Form;
- c. Härten des Gießgemischs in der Form, um eine selbsttragende Form zu erhalten; und
- d. anschließendes Entfernen des geformten Gießgemischs von Schritt (c) aus der Form und weiteres Härten, wodurch man ein hartes, festes, ausgehärtetes Gießformteil erhält.

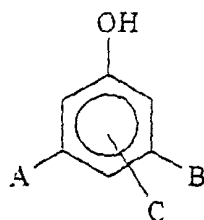
[0010] Das so erhaltene Gießformteil kann erfindungsgemäß zum Gießen von Metall verwendet werden.

[0011] Erfindungswesentlich ist die Wahl des alkoxy-modifizierten Phenolharzes, das eine niedrige Viskosität und günstige Polarität aufweist. Erfindungsgemäß ermöglicht das alkoxy-modifizierte Phenolharz, die benötigte Lösungs-

mittelmengen insgesamt sowohl in der Phenolharzkomponente als auch in der Isocyanatkomponente zu reduzieren. Ferner kann auf die Verwendung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in einer oder beiden Bindemittelkomponenten verzichtet werden. Durch die Kombination des alkoxy-modifizierten Phenolharzes mit sauerstoffreichen, polaren, organischen Lösungsmitteln werden bei reduzierter Qualmbildung verbesserte Sofortfestigkeiten erzielt. Der Zusatz von

[0012] Phenolharze werden durch Kondensation von Phenolen und Aldehyden hergestellt (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. A19, page 371 ff, 5. Auflage, VCH Verlag, Weinheim). Im Rahmen dieser Erfindung können neben Phenol auch substituierte Phenole und Gemische hiervon eingesetzt werden. Geeignet sind alle herkömmlich verwendeten substituierten Phenole. Die Phenolverbindungen sind entweder in beiden ortho-Positionen oder in einer ortho- und in der para-Position nicht substituiert, um die Polymerisation zu ermöglichen. Die verbleibenden Ringkohlenstoffe können substituiert sein. Die Wahl des Substituenten ist nicht besonders beschränkt sofern der Substituent die Polymerisation des Phenols und des Aldehyds nicht nachteilig beeinflusst. Beispiele substituerter Phenole sind alkyl-substituierte Phenole, aryl-substituierte Phenole, cycloalkyl-substituierte Phenole, alkenyl-substituierte Phenole, alkoxy-substituierte Phenole, aryloxy-substituierte Phenole und halogen-substituierte Phenole.

[0013] Die obengenannten Substituenten haben 1 bis 26, bevorzugt 1 bis 12, Kohlenstoffatome. Beispiele geeigneter Phenole neben den besonders bevorzugten nicht substituierten Phenolen sind o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, 3,5-Xylol, 3,4-Xylol, 3,4,5-Trimethylphenol, 3-Ethylphenol, 3,5-Diethylphenol, p-Butylphenol, 3,5-Dibutylphenol, p-Amylphenol, Cyclohexylphenol, p-Octylphenol, 3,5-Dicyclohexylphenol, p-Crotylphenol, p-Phenylphenol, 3,5-Dimethoxyphenol, 3,4,5-Trimethoxyphenol, p-Ethoxyphenol, p-Butoxyphenol, 3-Methyl-4-methoxyphenol und p-Phenoxyphenol. Besonders bevorzugt ist Phenol selbst. Die Phenole können ebenfalls durch die allgemeine Formel beschrieben werden:



wobei A, B und C Wasserstoff, Alkylradikale, Alkoxyradikale oder Halogen sein können.

[0014] Als Aldehyd wird erfindungsgemäß Formaldehyd eingesetzt.

[0015] Besonders bevorzugt ist Formaldehyd entweder in seiner wässrigen Form oder als Paraformaldehyd.

[0016] Um die erfindungsgemäßen Phenolharze zu erhalten, sollte eine mindestens äquivalente Molanzahl an Formaldehyd, bezogen auf die Molanzahl der Phenolkomponente, eingesetzt werden. Bevorzugt beträgt das Molverhältnis Formaldehyd:Phenol also mindestens 1:1,0, besonders bevorzugt mindestens 1:0,58.

[0017] Um alkoxy-modifizierte Phenolharze zu erhalten, werden primäre und sekundäre aliphatische Alkohole mit einer OH-Gruppe und mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Geeignete primäre oder sekundäre Alkohole umfassen z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol und Hexanol. Bevorzugt sind Alkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methanol und Butanol.

[0018] Die Herstellung alkoxy-modifizierter Phenolharze ist in EP-B-0 177 871 beschrieben. Sie können entweder nach dem Ein-Stufen- oder Zwei-Stufen-Verfahren hergestellt werden.

[0019] Bei dem Ein-Stufen-Verfahren werden die Phenolkomponente, der Formaldehyd und der Alkohol in Gegenwart eines geeigneten Katalysators zur Reaktion gebracht. Bei dem Zwei-Stufen-Verfahren wird zuerst ein nicht-modifiziertes Harz hergestellt, das anschließend mit Alkohol behandelt wird.

[0020] Geeignete Katalysatoren sind Salze zweiwertiger Ionen von Mn, Zn, Cd, Mg, Co, Ni, Fe, Pb, Ca und Ba. Bevorzugt wird Zinkacetat verwendet.

[0021] Die Alkoxylierung führt zu Harzen mit einer geringen Viskosität. Die Harze weisen hauptsächlich ortho-ortho Benzyletherbrücken auf und weisen zudem in ortho- und para-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe Alkoxy-methylengruppen der allgemeinen Formel $-(CH_2O)_nR$ auf. Hierbei ist R die Alkylgruppe des Alkohols und n eine kleine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 5.

[0022] Alle Lösungsmittel, die konventionell in Bindemittelsystemen für die Gießereitechnik Verwendung finden, können in den erfindungsgemäßen Systemen eingesetzt werden. Es ist sogar möglich, in größeren Anteilen aromatische Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittelbestandteil zu verwenden, nur werden damit die eingangs erwähnten, möglicherweise umwelt- und gesundheitsgefährdenden Lösungsmittel nicht vermieden. Als Lösungsmittel für die Phenol-

harzkomponente werden deshalb bevorzugt sauerstoffreiche, polare, organische Lösungsmittel verwendet. Geeignet sind vor allem Dicarbonsäureester, Glykoletherester, Glykoldiester, Glykoldiether, cyclische Ketone, cyclische Ester (Lactone) oder cyclische Carbonate. Bevorzugt werden Dicarbonsäureester, cyclische Ketone und cyclische Carbonate verwendet. Dicarbonsäureester weisen die Formel $R_1OOC-R_2-COOR_1$ auf, wobei R_1 jeweils unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1-12 (bevorzugt 1-6) Kohlenstoffatomen darstellen und R_2 eine Alkylengruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen ist. Beispiele sind Dimethylester von Carbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, die z.B. unter der Bezeichnung Dibasic Ester von DuPont erhältlich sind. Glykoletherester sind Verbindungen der Formel $R_3-O-R_4-OOCR_5$, wobei R_3 eine Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen darstellt, R_4 eine Alkylengruppe mit 2-4 Kohlenstoffatomen ist und R_5 eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist (z.B. Butylglykolacetat), bevorzugt sind Glykoletheracetate. Glykoldiester weisen entsprechend die allgemeine Formel $R_5COO-R_4-OOCR_5$ auf, wobei R_4 und R_5 wie oben definiert sind und die Reste R_5 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt werden (z.B. Propylenglykoldiacetat), bevorzugt sind Glykoldiacetate. Glykoldiether lassen sich durch die Formel $R_3-O-R_4-O-R_3$ charakterisieren, in der R_3 und R_4 wie oben definiert sind und die Reste R_3 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt werden (z.B. Dipropylenglykoldimethylether). Cyclische Ketone, cyclische Ester und cyclische Carbonate mit 4-5 Kohlenstoffatomen sind ebenfalls geeignet (z.B. Propylencarbonat). Die Alkyl- und Alkylengruppen können jeweils verzweigt oder unverzweigt sein. Diese organischen polaren Lösungsmittel werden bevorzugt entweder als Alleinlösungsmittel für das Phenolharz oder in Kombination mit Fettsäureestern verwendet, wobei der Gehalt an den sauerstoffreichen Lösungsmitteln im Lösungsmittelgemisch überwiegen sollte. Der Gehalt an sauerstoffreichen Lösungsmitteln sollte somit mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 55 Gew.-% betragen.

[0023] Positiv auf die Qualitätsentwicklung wirkte sich die Maßnahme aus, den Gesamtgehalt an Lösungsmitteln im Bindemittelsystem zu reduzieren. Während herkömmliche Phenolharze überwiegend ca. 45 Gew.-% und teilweise bis zu 55 Gew.-% Lösungsmittel enthalten, um eine verarbeitungsgerechte Viskosität (bis ca. 400 mPa·s) zu erreichen, kann durch Verwendung eines erfindungsgemäßen niedrigviskosen Phenolharzes der Lösungsmittelanteil in der Phenol-Komponente auf höchstens 40 Gew.-%, bevorzugt sogar auf höchstens 35 Gew.-% begrenzt werden. Die dynamische Viskosität wird z.B. nach dem Brookfield Drehspindel Verfahren bestimmt.

[0024] Werden herkömmliche nicht alkoxy-modifizierte Phenolharze eingesetzt, so liegt die Viskosität bei reduziertem Lösungsmittelanteil weit außerhalb des anwendungstechnisch günstigen Bereichs von bis zu ca. 400 mPa·s. Teilweise ist auch die Löslichkeit so schlecht, daß bei Raumtemperatur Phasentrennung beobachtet wird. Gleichzeitig sinken die Sofortfestigkeiten der mit diesen Bindemittelsystemen hergestellten Kerne auf ein sehr niedriges Niveau. Geeignete Bindemittelsysteme weisen eine Sofortfestigkeit von mindestens 150 N/cm² bei einer verwendeten Menge von je 0,8 Gewichtsteilen Phenolharzkomponente und Isocyanatkomponente, bezogen auf 100 Gewichtsteile Aggregat, wie z.B. Quarzsand H 32 auf (s. EP-A-0 771 599 oder DE-A-4 327 292).

[0025] Der Zusatz von Fettsäureester zu dem Lösungsmittel der Phenolkomponente führt zu besonders guten Trenneigenschaften. Geeignet sind Fettsäuren z.B. mit 8 bis 22 Kohlenstoffen, die mit einem aliphatischen Alkohol verestert sind. Üblicherweise werden Fettsäuren natürlichen Ursprungs, wie z.B. aus Tallöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Keimöl und Kokosöl, verwendet. Statt den natürlichen Ölen, die meist Gemische verschiedener Fettsäuren darstellen, können selbstverständlich auch einzelne Fettsäuren wie z.B. Palmitinfettsäure oder Myristinfettsäure eingesetzt werden.

[0026] Aliphatische Monoalkohole mit 1 bis 12 Kohlenstoffen eignen sich zur Veresterung der Fettsäuren. Bevorzugt sind Alkohole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt sind Alkohole mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen. Aufgrund der geringeren Polarität der Fettsäureester, deren Alkoholkomponente 4 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, ist es möglich, den Fettsäureesteranteil zu verringern und die Qualmbildung zu vermindern. Eine Reihe von Fettsäureestern sind kommerziell erhältlich.

[0027] Überraschenderweise zeigte es sich, daß Fettsäureester, deren Alkoholkomponente 4 bis 10 Kohlenstoffatome enthält, besonders vorteilhaft sind, da sie dem Bindemittelsystem auch dann ausgezeichnete Trenneigenschaften verleihen, wenn ihr Gehalt im Lösungsmittel der Phenolkomponente kleiner als 50 Gew.-% beträgt. Als Beispiele für Fettsäureester mit längeren Alkoholkomponenten seien die Butylester der Ölsäure und der Tallölfettsäure sowie der gemischte Octyl-/Decylester der Tallölfettsäure genannt.

[0028] Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen alkoxy-modifizierten Phenolharze lassen sich aromatische Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel der Phenolkomponente vermeiden. Dies ist auf die ausgewogene Polarität der Verbindungen zurückzuführen, die die Verwendung von sauerstoffreichen, organischen, polaren Lösungsmitteln z.B. als Alleinlösungsmittel ermöglichen. Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen alkoxy-modifizierten Phenolharze kann die Menge des benötigten Lösungsmittels auf weniger als 35 Gew.-% der Phenolkomponente begrenzt werden. Dies wird durch die geringe Viskosität des Harzes ermöglicht. Die Verwendung von aromatischen Kohlenwasserstoffen kann zudem vermieden werden. Die Verwendung des erfindungsgemäßen Bindemittelsystems mit mindestens 50 Gew.-% der obengenannten sauerstoffreichen, polaren, organischen Lösungsmittel als Bestandteil des Lösungsmittels der Phenolkomponente führt zudem zu einer deutlich verringerten Qualmentwicklung im Vergleich zu herkömmlichen Systemen mit einem hohen Anteil von Fettsäureestern im Lösungsmittel.

[0029] Die zweite Komponente des Bindemittelsystems umfaßt ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromati-

sches Polyisocyanat, bevorzugt mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen. Je nach den gewünschten Eigenschaften können auch Gemische organischer Isocyanate eingesetzt werden. Geeignete Polyisocyanate umfassen aliphatische Polyisocyanate, wie z.B. Hexamethyldiisocyanat, alicyclische Polyisocyanate wie z.B. 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und Dimethylderivate hiervon. Beispiele geeigneter aromatischer Polyisocyanate sind Toluol-2,4-diisocyanat, Toluol-2,6-diisocyanat, 1,5-Naphthalendiisocyanat, Triphenylmethantriisocyanat, Xylylendiisocyanat und Methylderivate hiervon, Polymethylenpolyphenylisocyanate und Chlorphenylen-2,4-diisocyanat. Bevorzugte Polyisocyanate sind aromatische Polyisocyanate, besonders bevorzugt sind Polymethylenpolyphenylpolyisocyanate wie z.B. Diphenylmethandiisocyanat.

[0030] In allgemeinen wird 10 - 500 Gew.-% Polyisocyanat bezogen auf das Gewicht des Phenolharzes eingesetzt. Vorzugsweise werden 20 - 300 Gew.-% Polyisocyanat eingesetzt. Flüssige Polyisocyanate können in unverdünnter Form eingesetzt werden, während feste oder viskose Polyisocyanate in organischen Lösungsmitteln gelöst werden. Bis zu 80 Gew.-% der Isocyanat-Komponente können aus Lösungsmittel bestehen. Als Lösungsmittel für das Polyisocyanat werden entweder die oben genannten Fettsäureester oder ein Gemisch aus Fettsäureester und bis zu 50 Gew.-% aromatische Lösungsmittel verwendet. Geeignete aromatische Lösungsmittel sind Naphthalin, alkyl-substituierte Naphthaline, alkyl-substituierte Benzole und Gemische hiervon. Besonders bevorzugt sind aromatische Lösungsmittel, die aus Gemischen der oben genannten aromatischen Lösungsmittel bestehen und einen Siedepunktbereich zwischen 140°C und 230°C besitzen. Vorzugsweise wird kein aromatisches Lösungsmittel verwendet. Bevorzugt wird das Polyisocyanat in einer Menge eingesetzt, so daß die Anzahl der Isocyanatgruppen von 80 bis 120 %, bezogen auf die Anzahl der freien Hydroxylgruppen des Harzes, beträgt.

[0031] Neben den bereits erwähnten Bestandteilen können die Bindemittelsysteme konventionelle Zusätze, wie z. B. Silane (US 4,540,724), trocknende Öle (US 4,268,425) oder Komplexbildner (WO 95/03903), beinhalten. Die Bindemittelsysteme werden bevorzugt als Zwei-Komponenten-Systeme angeboten, wobei die Lösung des Phenolharzes eine Komponente darstellt und das Polyisocyanat, gegebenenfalls in Lösung, die andere Komponente ist. Die beiden Komponenten werden vereinigt und anschließend mit Sand oder einem ähnlichen Aggregat gemischt, um eine Formmasse herzustellen. Die Formmasse enthält eine wirksam bindende Menge von bis zu 15 Gew.-% des erfindungsgemäßen Bindemittelsystems, bezogen auf das Gewicht der Aggregate. Es ist ebenfalls möglich, die Komponenten zunächst jeweils mit Teilen des Sandes oder Aggregates zu mischen und anschließend diese beiden Mischungen zu vereinigen. Verfahren, um eine gleichmäßige Mischung der Komponenten und des Aggregates zu erzielen, sind dem Fachmann bekannt. Die Mischung kann zusätzlich gegebenenfalls andere konventionelle Zutaten, wie Eisenoxid, gemahlene Flachfasern, Holzteile, Pech und refraktäre Mehle, enthalten.

[0032] Um Gießformteile aus Sand herzustellen, sollte das Aggregat eine genügend große Partikelgröße aufweisen. Dadurch besitzt das Gießformteil eine ausreichende Porosität und flüchtige Verbindungen können während des Gießvorgangs entweichen. Im allgemeinen weisen mindestens 80 Gew.-% und bevorzugt 90 Gew.-% des Aggregates eine durchschnittliche Partikelgröße $\leq 290 \mu\text{m}$ auf. Die durchschnittliche Partikelgröße des Aggregates sollte zwischen 100 und 300 μm betragen.

[0033] Für Standard-Gießformteile wird bevorzugt Sand als Aggregatmaterial verwendet, wobei zumindest 70 Gew.-% und bevorzugt mehr als 80 Gew.-% des Sandes Siliciumdioxid sind. Zirkon, Olevin, Aluminosilikatsand und Chromitsand eignen sich ebenfalls als Aggregatmaterialien.

[0034] Das Aggregatmaterial stellt den Hauptbestandteil bei Gießformteilen. In Gießformteilen aus Sand für Standardanwendungen beträgt der Anteil des Bindemittels im allgemeinen bis zu 10 Gew.-%, häufig zwischen 0,5 und 7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Aggregates. Besonders bevorzugt werden 0,6 bis 5 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf das Gewicht des Aggregates, verwendet.

[0035] Obwohl das Aggregat vorzugsweise getrocknet eingesetzt wird, können bis zu 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Aggregates, an Feuchtigkeit toleriert werden. Das Gießformteil wird gehärtet, so daß es seine äußere Form nach der Entfernung der Gießform behält. Konventionelle flüssige oder gasförmige Härtungssysteme können zum Härten des erfindungsgemäßen Bindemittelsystems verwendet werden. So kann z.B. ein leicht flüchtiges tertiäres Amin wie z.B. Triethylamin oder Dimethylethylamin, wie in US-A-3,409,579 beschrieben, durch das Gießformteil geleitet werden. Es ist weiterhin möglich, ein flüssiges Amin der Formmasse zur Härtung zuzusetzen. Nach dem Entfernen aus der Form wird in an sich bekannter Weise das Gießformteil durch weiteres Härten in den Endzustand überführt.

[0036] In einer bevorzugten Ausführungsform werden Silane der allgemeinen Formel $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si}$ der Formmasse vor dem Aushärten zugesetzt. Dabei ist R' ein Kohlenwasserstoffradikal, bevorzugt ein Alkylradikal mit 1-6 Kohlenstoffatomen, und R ein Alkylradikal, ein alkoxy-substituiertes Alkylradikal oder ein Alkylamin-substituiertes Aminradikal mit Alkylgruppen, die 1-6 Kohlenstoffatome besitzen. Der Zusatz von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Bindemittelsystems und des Härters, verringert die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Systeme. Beispiele von kommerziell erhältlichen Silanen sind Dow Corning Z6040 und Union Carbide A-187 (γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan), Union Carbide A-1100 (γ -Aminopropyltriethoxysilan), Union Carbide A-1120 (N- β -(Aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan) und Union Carbide A-1160 (Ureidosilan).

[0037] Gegebenenfalls können andere Zusatzstoffe einschließlich Benetzungsmittel und die Verwendung der Sand-

EP 1 137 500 B9 (W1B1)

mischung verlängernde Additive (engl. Benchlife-Additive), wie in US 4,683,252 oder US 4,540,724 beschrieben, verwendet werden. Zusätzliche Formtrennmittel wie z.B. Fettsäuren, Fettalkohole und deren Derivate können eingesetzt werden, werden aber in der Regel nicht benötigt.

[0038] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiele

[0039] Soweit nicht anders angegeben, verstehen sich alle Prozentangaben als Gew.-%.

1. Herstellung der Phenolharze

[0040] In einem mit Rückflußkühler, Thermometer und Rührer ausgestatteten Reaktionsgefäß werden die in Tabelle I aufgeführten Rohstoffe vorgelegt. Unter Rühren wird die Temperatur gleichmäßig auf 105 - 115°C erhöht und so lange gehalten, bis ein Brechungsindex von 1,5590 erreicht ist. Danach wird der Kühler auf Destillation umgestellt und die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 124 - 126°C gebracht. Bei dieser Temperatur wird bis zum Erreichen eines Brechungsindex von 1,5940 weiterdestilliert. Danach wird Vakuum angelegt und bei vermindertem Druck bis zu einem Brechungsindex von 1,600 destilliert. Die Ausbeute beträgt ca. 83 % bei Beispiel 1 und ca. 78 % bei Beispiel 2.

Tabelle I

Beispiel	1	2
	nicht erfindungsgemäß	erfindungsgemäß
Phenol	2130,7 g	1770,6 g
Paraformaldehyd 91 %	865,3 g	984,3 g
n-Butanol	-	279,6 g
Zinkacetat-Dihydrat	1,0 g	1,5 g

2. Herstellung der Phenolharzlösungen

[0041] Mit den nach obiger Vorschrift hergestellten Phenolharzen werden die in Tabelle II aufgeführten Lösungen hergestellt. Handelsnamen sind durch (H) gekennzeichnet.

Tabelle II

Beispiel	1A	1B	1C	1D
	nicht erfindungsgemäß			
Phenolharz 1	67,5 %	67,5 %	67,5 %	67,5 %
DBE (H) ^{a)}	19,0 %	24,5 %	27,0 %	32 %
Forbiol 102 (H) ^{b)}	13,0 %	7,5 %	5,0 %	
Silan	0,5 %	0,5 %	0,5 %	0,5 %
Viskosität (mPa·s)	2 Phasen	659	617	561

Tabelle II (Fortsetzung)

Beispiel	2A	2B	2C	2D	2E	2F	2G	2H
	erfindungsgemäß							
Phenolharz 2	67,5 %	67,5 %	67,5 %	67,5 %	67,5 %	67,5 %	67,5 %	67,5
DBE (H) ^{a)}	19,0 %	24,5 %	27,0 %	32,0 %				
Butylglykolacetat					32,0 %			
Ethylenglykol-diacetat						32,0 %		
Dipropylenglykol-dimethylether							32,0 %	
Propylencarbonat								32,0 %
Forbiol 102 (H) ^{b)}	13,0 %	7,5 %	5,0 %					
Silan	0,5 %	0,5 %	0,5 %	0,5 %	0,5 %	0,5 %	0,5 %	0,5 %
Viskosität (mPa·s)	289	280	264	241	217	297	271	338

^{a)} DBE, Dibasic Ester, Dimethylestergemisch von Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen (DuPont)

^{b)} Forbiol 102, Butylester der Tallölfettsäure (Arizona Chemical)

[0042] Die Phenolharzlösung 1A separiert nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur in zwei Phasen und wird deshalb nicht zu weiteren Prüfungen herangezogen. Die Viskosität der Phenolharzlösungen 1B-1D liegt weit außerhalb des anwendungstechnisch günstigen Bereichs (bis ca. 400 mPa·s)

EP 1 137 500 B9 (W1B1)

3. Herstellung der Polyisocyanatlösungen

[0043] Als Komponente II der Polyurethan-Bindemittelsysteme werden die in Tabelle III aufgeführten Lösungen hergestellt.

Tabelle III

Beispiel	3A	3B	3C
	erfindungsgemäß		
Diphenylmethandiisocyanat (techn. MDI)	80 %	80 %	80 %
Forbiol 102 (H)	19,8 %		10 %
Forbiol 152 (H) ^{c)}		19,8 %	
Solvesso 100 (H) ^{d)}			9,8 %
Säurechlorid	0,2 %	0,2 %	0,2 %

^{c)} Forbiol 152, gemischter Octyl-/Decylester der Tallölfettsäure (Arizona Chemical)

^{d)} Solvesso 100, Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe (Exxon)

4.) Herstellung und Prüfung der Formstoff-/Bindemittelsystem-Gemische

[0044] Bei der Herstellung der Formstoff-/Bindemittelsystem-Gemische wird wie folgt vorgegangen:

[0045] Zu 100 Gewichtsteilen Quarzsand H 32 (Quarzwerke GmbH, Frechen) werden nacheinander jeweils 0,5 Gewichtsteile einer der in Tabelle II aufgeführten Phenolharzlösungen und 0,8 Gewichtsteile einer der in Tabelle III aufgeführten Polyisocyanatlösungen zugegeben und in einem Labormischer intensiv vermischt. Mit diesen Gemischen werden Prüfkörper nach DIN 52401 hergestellt, die durch Begasen mit Triethylamin (10 s bei 4 bar Druck, danach 10 s Spülen mit Luft) ausgehärtet werden.

[0046] Die Biegefestigkeiten der Probekörper werden nach der GF-Methode ermittelt. Dabei wird die Biegefestigkeit der Prüfkörper unmittelbar nach ihrer Herstellung (Sofortfestigkeiten) sowie nach 1, 2 und 24 Std. geprüft.

[0047] Die Ergebnisse sind in Tabelle IV aufgeführt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle IV

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Komponente 1	1B	1 C	1D	2A	2B	2C	2D	2E	2F	2G	2H	2D	2D
Komponente 2	3A	3A	3A	3A	3A	3A	3A	3A	3A	3A	3A	3B	3C
	nicht erfindungsgemäß			erfindungsgemäß									
Festigkeiten (N/cm ²)													
sofort	105	120	140	205	235	225	205	225	200	230	180	190	210
1 h	380	355	390	555	575	565	580	560	555	530	430	580	500
2 h	400	405	400	555	575	565	580	560	570	590	440	585	530
24 h	555	540	530	590	630	610	590	570	570	600	550	590	570

[0048] Aus Tabelle III erkennt man:

- die mit dem herkömmlichen Phenolharz formulierten Bindemittelsysteme (Versuch 1-3) besitzen wesentlich geringere Anfangsfestigkeiten als die erfindungsgemäßen Bindemittelsysteme (Versuche 4-13). Auch der Festigkeitsanstieg ist deutlich langsamer.
- die Festigkeiten, vor allem die Sofortfestigkeiten, aller erfindungsgemäß formulierten Bindemittelsysteme (Versuche 4-13) sind innerhalb der Genauigkeit der Prüfmethode gleich. Eine Abhängigkeit vom Verhältnis - Fettsäureester/polares Lösungsmittel ist nicht erkennbar.
- sowohl der Fettsäurebutylester als auch der Fettsäureoctyl-/decylester sind für die Formulierung der erfindungsgemäßen Bindemittelsysteme gleichermaßen geeignet (Versuche 7 und 12)
- die Kombination mit aromatischen Lösungsmitteln ist ebenso möglich (Versuche 7 und 13)

5. Beobachtung der Qualmentwicklung

[0049] GF-Prüfriegel werden 1 Minute lang bei 650°C im Ofen gelagert. Nach der Entnahme wird die Qualmentwicklung gegen einen dunklen Hintergrund beobachtet und mit den Noten 10 (sehr stark) - 1 (kaum wahrnehmbar) bewertet.

[0050] Das Ergebnis ist in Tabelle V aufgelistet.

Tabelle V

Kerne aus Versuch (Tab. IV)	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Komponente 1	2A	2B	2C	2D	2E	2F	2G	2H	2D
Komponente 2	3A	3A	3A	3A	3A	3A	3A	3A	3B
Bewertung	10	8	8	5	5	5	5	5	5

[0051] Aus Tabelle V geht hervor, daß die Qualmentwicklung nachläßt, wenn man die Fettsäureester zugunsten von sauerstoffreichen Lösungsmittel reduziert.

[0052] Gußversuche mit Kernen, die der Zusammensetzung aus den Versuchen 4 und 7 entsprachen, bestätigten das obige Ergebnis.

Patentansprüche

1. Bindemittelsystem umfassend eine Phenolharzkomponente und eine Polyisocyanatkomponente **gekennzeichnet dadurch, daß** die Phenolharzkomponente und/oder die Polyisocyanat-Komponente einen Fettsäureester umfaßt und die Phenolharzkomponente ein alkoxy-modifiziertes Phenolharz umfaßt, wobei weniger als 25 mol-% der Hydroxymethylgruppen im Phenolharz durch einen primären oder sekundären aliphatischen Monoalkohol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen verethert sind und wobei der Lösungsmittelanteil der Phenolharzkomponente höchstens 40 Gew.-% beträgt.
2. Bindemittelsystem nach Anspruch 1, wobei die Phenolharzkomponente ein polares, organisches Lösungsmittel umfaßt, wobei das polare, organische Lösungsmittel aus Dicarbonsäureester, Glykoletherester, Glykoldiester, Glykoldiether, cyclische Ketone, cyclische Ester und cyclische Carbonate ausgewählt wird.
3. Bindemittelsystem nach Anspruch 2, wobei die Phenolharzkomponente einen Fettsäureester umfaßt.
4. Bindemittelsystem nach Anspruch 3, wobei der vom Alkohol abgeleitete Rest des Fettsäureesters 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthält.
5. Formmasse umfassend Aggregate und eine wirksam bindende Menge von bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Aggregate, eines Bindemittelsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 4.
6. Verfahren zur Herstellung eines Gießformteils umfassend

- a. Vermischen von Aggregaten mit dem Bindemittelsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in einer bindenden Menge von bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Aggregate;
- b. Einbringen des in Schritt (a) erhaltenen Gießgemischs in eine Form;
- c. Härten des Gießgemischs in der Form um eine selbsttragende Form zu erhalten; und
- d. anschließendes Entfernen des geformten Gießgemischs von Schritt (c) aus der Form und weiteres Härten, wodurch man ein hartes, festes, ausgehärtetes Gießformteil erhält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem das Gießgemisch gehärtet wird durch Behandeln des Gießgemischs mit einem Amin.

8. Verfahren zum Gießen eines Metalls, umfassend:

- a. Herstellung eines Gießformteils nach einem der Ansprüche 6 oder 7
- b. Gießen von Metall im flüssigem Zustand in oder um diese Form;
- c. Kühlen und Verfestigen des Metalls; und
- d. anschließendes Abtrennen des gegossenen Gegenstandes.

Claims

1. Binder system comprising one phenol resin component and one polyisocyanate component, **characterised in that** the phenol resin component and/ or the polyisocyanate component comprises a fatty acid ester and the phenol resin component comprises an alkoxy-modified phenol resin, less than 25% by mol of the hydroxymethyl groups in the phenol resin being etherified by means of a primary or secondary aliphatic monoalcohol with 1 to 10 carbon atoms, and the solvent component of the phenol resin component being at most 40% by weight.
2. Binder system according to claim 1, the phenol resin component comprising a polar, organic solvent, the polar organic solvent being selected from dicarbonic acid ester, glycol ether ester, glycol diester, glycol diether, cyclic ketones, cyclic esters and cyclic carbonates.
3. Binder system according to claim 2, the phenol resin component comprising a fatty acid ester.
4. Binder system according to claim 3, the radical of the fatty acid ester, which is derived from the alcohol, containing 1 to 12 carbon atoms.
5. Moulding compound comprising aggregates and an effective binding quantity of up to 15% by weight relative to the weight of the aggregates of a binder system according to one of the claims 1 to 4.
6. Method for producing a casting mould part comprising
 - a. mixing of aggregates with the binder system according to one of the claims 1 to 4 in a binding quantity of up to 15% by weight relative to the quantity of aggregates;
 - b. introduction of the casting mixture obtained in step (a) into a mould;
 - c. hardening of the casting mixture in the mould in order to obtain a self-supporting mould; and
 - d. subsequent removal of the moulded casting mixture of step (c) from the mould and further hardening, as a result of which a hard, solid, cured casting mould part is obtained.
7. Method according to claim 6, in which the casting mixture is hardened by means of treatment of the casting mixture with an amine.
8. Method for casting a metal, comprising:
 - a. production of a casting mould part according to one of the claims 6 or 7;
 - b. casting of metal in the fluid state in or around this mould;

- c. cooling and setting of the metal; and
- d. subsequent separation of the cast object.

5

Revendications

1. Système de liant comprenant un composant résine phénolique et un composant polyisocyanate **caractérisé en ce que** le composant résine phénolique et/ou le composant polyisocyanate comprennent un ester d'acide gras et le composant résine phénolique comprend une résine phénolique alcoxy-modifiée, où moins de 25 mol% des groupes hydroxyméthyles dans la résine phénolique sont étherifiés par un monoalcool aliphatique primaire ou secondaire ayant 1 à 10 atomes de carbone et où la partie solvant du composant résine phénolique représente au plus 40 % en masse.
2. Système de liant selon la revendication 1 où le composant résine phénolique comprend un solvant organique polaire, où le solvant organique polaire est choisi parmi les esters d'acides dicarboxyliques, les esters d'éthers de glycols, les diesters de glycols, les diéthers de glycols, les cétones cycliques, les esters cycliques et les carbonates cycliques.
3. Système de liant selon la revendication 2 où le composant résine phénolique comprend un ester d'acide gras.
4. Système de liant selon la revendication 3 où le reste de l'ester d'acide gras qui est dérivé de l'alcool contient 1 à 12 atomes de carbone.
5. Masse à mouler comprenant des agrégats et une quantité liante efficace pouvant atteindre 15 % en masse, par rapport à la masse des agrégats, d'un système de liant selon l'une des revendications 1 à 4.
6. Procédé de production d'une pièce de moule comprenant :
 - a. le mélange d'agrégats avec le système de liant selon l'une des revendications 1 à 4 en une quantité liante pouvant atteindre 15 % en masse par rapport à la quantité des agrégats ;
 - b. l'introduction du mélange de moulage obtenu dans l'étape (a) dans un moule ;
 - c. le durcissement du mélange de moulage dans le moule pour obtenir un moule autoporteur ; puis
 - d. le retrait du moule du mélange de moulage moulé de l'étape (c) et le durcissement supplémentaire, de sorte que l'on obtient une pièce de moule durcie, solide, dure.
7. Procédé selon la revendication 6 où le mélange de moulage est durci par traitement du mélange de moulage avec une amine.
8. Procédé pour couler un métal comprenant :
 - a. la production d'une pièce de moule selon l'une des revendications 6 et 7 ;
 - b. la coulée de métal à l'état liquide dans ce moule ou autour de ce moule ;
 - c. le refroidissement et la solidification du métal ; puis
 - d. la séparation de l'objet coulé.

50

55