



(11) **EP 2 249 982 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
24.08.2011 Patentblatt 2011/34

(51) Int Cl.:
B22C 1/22 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09706370.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2009/000613

(22) Anmeldetag: **30.01.2009**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/095251 (06.08.2009 Gazette 2009/32)

(54) **VERWENDUNG VON VERZWEIGTEN ALKANDIOLCARBONSÄUREDIESTERN IN GIESSEREIBINDEMITTELN AUF POLYURETHANBASIS**

USE OF BRANCHED ALKANE DIOL CARBOXYLIC ACID DIESTERS IN POLYURETHANE-BASED FOUNDRY BINDERS

UTILISATION DE DIESTERS RAMIFIÉS D'ACIDE CARBOXYLIQUE D'ALCANEDIOL DANS DES LIANTS DE FONDERIE À BASE DE POLYURÉTHANE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

• **KOCH, Dieter**
40822 Mettmann (DE)

(30) Priorität: **01.02.2008 DE 102008007181**

(74) Vertreter: **Schupfner, Georg**
Müller Schupfner & Partner
Patentanwälte
Schellerdamm 19
21079 Hamburg (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.11.2010 Patentblatt 2010/46

(73) Patentinhaber: **ASK Chemicals GmbH**
40721 Hilden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 4 311 631 US-A1- 2004 176 491
US-A1- 2005 245 711 US-B1- 6 509 392

(72) Erfinder:
• **PRIEBE, Christian**
42489 Wülfrath (DE)

EP 2 249 982 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Formstoffmischung für die Herstellung von Formkörpern für die Gießereiindustrie, ein Verfahren zur Herstellung einer Gießform unter Verwendung der Formstoffmischung, eine Gießform, sowie die Verwendung der Gießform für den Metallguss.

[0002] Gießformen für die Herstellung von Metallkörpern werden im Wesentlichen in zwei Ausführungsformen hergestellt. Eine erste Gruppe bilden die sogenannten Kerne und Formen. Aus diesen wird die Gießform zusammengesetzt, welche im Wesentlichen eine Negativform des herzustellenden Gussstücks darstellt, wobei Kerne zur Ausbildung von Hohlräumen im Inneren des Gussstücks dienen, während die Formen die äußere Begrenzung abbilden. Oftmals werden die inneren Hohlräume durch Kerne abgebildet, während die äußere Kontur des Gussstücks durch eine Grünsandform oder eine Stahlkokille dargestellt sind. Eine zweite Gruppe bilden Hohlkörper, sogenannte Speiser, welche als Ausgleichsreservoir wirken. Diese nehmen flüssiges Metall auf, wobei durch entsprechende Maßnahmen dafür gesorgt wird, dass das Metall länger in der flüssigen Phase verbleibt als das Metall, das sich in der die Negativform bildenden Gießform befindet. Erstarrt das Metall in der Negativform, kann flüssiges Metall aus dem Ausgleichsreservoir fließen, um die beim Erstarren des Metalls auftretende Volumenkontraktion auszugleichen.

[0003] Gießformen bestehen aus einem feuerfesten Material, beispielsweise Quarzsand, dessen Körner nach dem Ausformen der Gießform durch ein geeignetes Bindemittel verbunden werden, um eine ausreichende mechanische Festigkeit der Gießform zu gewährleisten. Für die Herstellung von Gießformen verwendet man also einen feuerfesten Formgrundstoff, welcher mit einem geeigneten Bindemittel versetzt wird. Die aus Formgrundstoff und Bindemittel erhaltene Formstoffmischung liegt bevorzugt in einer rieselfähigen Form vor, so dass sie in eine geeignete Hohlform eingefüllt und dort verdichtet werden kann. Durch das Bindemittel wird ein fester Zusammenhalt zwischen den Partikeln des Formgrundstoffs erzeugt, so dass die Gießform die erforderliche mechanische Stabilität erhält.

[0004] Zur Herstellung der Gießformen können sowohl organische als auch anorganische Bindemittel eingesetzt werden, deren Aushärtung durch kalte oder heiße Verfahren erfolgen kann. Als kalte Verfahren bezeichnet man dabei Verfahren, welche im Wesentlichen bei Raumtemperatur ohne Erhitzen der Formstoffmischung durchgeführt werden. Die Aushärtung erfolgt dabei meist durch eine chemische Reaktion, die beispielsweise dadurch ausgelöst werden kann, dass ein gasförmiger Katalysator durch die zu härtende Formstoffmischung geleitet wird, oder indem der Formstoffmischung ein flüssiger Katalysator zugesetzt wird. Bei heißen Verfahren wird die Formstoffmischung nach der Formgebung auf eine ausreichend hohe Temperatur erhitzt, um beispielsweise das im Bindemittel enthaltene Lösungsmittel auszutreiben, oder um eine chemische Reaktion zu initiieren, durch welche das Bindemittel durch Vernetzen ausgehärtet wird.

[0005] Gegenwärtig werden für die Herstellung von Gießformen vielfach organische Bindemittel, wie z.B. Polyurethan-, Furanharz- oder Epoxy-Acrylatbindemittel eingesetzt, bei denen die Aushärtung des Bindemittels durch Zugabe eines Katalysators erfolgt. Bindemittel auf der Basis von Polyurethanen sind im Allgemeinen aus zwei Komponenten aufgebaut, wobei eine erste Komponente ein Phenolharz und eine zweite Komponente ein Polyisocyanat enthält. Diese beiden Komponenten werden mit dem Formgrundstoff gemischt und die Formstoffmischung durch Rammen, Blasen, Schießen oder ein anderes Verfahren in eine Form gebracht, verdichtet und anschließend ausgehärtet. Je nach dem Verfahren, mit welchem der Katalysator in die Formstoffmischung eingebracht wird, unterscheidet man zwischen dem "Polyurethan-No-Bake-Verfahren" und dem "Polyurethan-Cold-Box-Verfahren".

[0006] Beim No-Bake-Verfahren wird ein flüssiger Katalysator, im Allgemeinen ein flüssiges tertiäres Amin, in die Formstoffmischung eingebracht, ehe diese in eine Form gebracht und ausgehärtet wird. Für die Herstellung der Formstoffmischung werden Phenolharz, Polyisocyanat und Aushärtungskatalysator mit dem feuerfesten Formgrundstoff gemischt. Dabei kann beispielsweise in der Weise vorgegangen werden, dass der Formgrundstoff zunächst mit einer Komponente des Bindemittels umhüllt wird, und dann die andere Komponente zugegeben wird. Der Aushärtungskatalysator wird dabei einer der Komponenten zugegeben. Die fertig zubereitete Formstoffmischung muss eine ausreichend lange Verarbeitungszeit aufweisen, sodass die Formstoffmischung ausreichend lange plastisch verformt und zu einem Formkörper verarbeitet werden kann. Die Polymerisation muss dazu entsprechend langsam verlaufen, sodass nicht bereits in den Vorratsbehältern oder Zuführungsleitungen eine Aushärtung der Formstoffmischung erfolgt. Andererseits darf die Aushärtung nicht zu langsam erfolgen, um einen ausreichend hohen Durchsatz bei der Herstellung von Gießformen zu erreichen. Die Verarbeitungszeit kann beispielsweise durch Zugabe von Verzögerern beeinflusst werden, welche die Aushärtung der Formstoffmischung verlangsamen. Ein geeigneter Verzögerer ist beispielsweise Phosphorochlorid.

[0007] Beim Cold-Box-Verfahren wird die Formstoffmischung zunächst ohne Katalysator in eine Form gebracht. Durch die Formstoffmischung wird anschließend ein gasförmiges tertiäres Amin geleitet, welches gegebenenfalls mit einem inerten Trägergas versetzt sein kann. Bei Kontakt mit dem gasförmigen Katalysator bindet das Bindemittel sehr schnell ab, so dass ein hoher Durchsatz bei der Herstellung von Gießformen erzielt wird.

[0008] In der US 3,409,579 wird eine Bindemittelzusammensetzung beschrieben, welche eine Mischung aus einer Harzkomponente, einer Härtungskomponente sowie einem Härtungsagens umfasst. Die Harzkomponente umfasst ein Phenolharz, welches durch Kondensation eines Phenols und eines Aldehyds erhalten wird. Das Phenolharz ist in einem

organischen Lösungsmittel gelöst. Die Härtungskomponente umfasst ein flüssiges Polyisocyanat, welches zumindest zwei Isocyanatgruppen aufweist. Als Härtungsagens umfasst das Bindemittel ein tertiäres Amin. Für die Herstellung von Formkörpern werden zunächst die Phenolharzkomponente und die Polyisocyanatkomponente mit einem feuerfesten Formgrundstoff vermischt. Die Formstoffmischung wird anschließend in eine Form gebracht und dort zu einem Formkörper geformt. Zum Aushärten der Formstoffmischung, welches normalerweise bei Raumtemperatur erfolgt, wird durch diese das gasförmige Härtungsagens geleitet. Geeignete Härtungsagentien sind beispielsweise Trimethylamin, Dimethylethylamin, Dimethylisopropylamin oder Triethylamin. Zur besseren Verdampfbarkeit kann das tertiäre Amin erwärmt werden. Nach dem Aushärten kann die Gießform aus dem Formwerkzeug entnommen werden.

[0009] In der US 3,676,392 wird eine Harzzusammensetzung beschrieben, welche eine in organischen Lösungsmitteln gelöste Phenolharzkomponente, eine Härterkomponente, sowie einen Aushärtungskatalysator umfasst. Als Härterkomponente wird ein flüssiges Polyisocyanat verwendet, das zumindest zwei Isocyanatgruppen umfasst. Das Polyisocyanat wird in einer Menge von 10 bis 15 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf das Gewicht des Harzes. Als Aushärtungskatalysator wird eine Base verwendet, die einen pK_b -Wert im Bereich von etwa 7 bis etwa 11 aufweist, und die in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Harz, eingesetzt wird.

[0010] In der EP 0 261 775 B1 wird ein Bindemittel beschrieben, das eine Polyhydroxykomponente, eine Isocyanatkomponente sowie einen Katalysator für die Reaktion zwischen den genannten Komponenten umfasst. Die Polyhydroxykomponente ist in einem flüssigen Ester einer aliphatischen Alkoxy-carbonsäure gelöst. In Beispiel 6 wird ein Bindemittel beschrieben, das als Lösungsmittel für das Harz ein aromatisches Lösungsmittel in einem Anteil von 19 Gew.-%, Ethyl-3-ethoxypropionat in einem Anteil von 15 Gew.-%, "Red Oil" in einem Anteil von 1 Gew.-%, sowie 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat (TXIB) in einem Anteil von 5 Gew.-% enthält.

[0011] In der EP 0 695 594 A2 wird ein Gießereibindemittel auf Polyurethanbasis beschrieben, welches ein Biphenyl als Additiv enthält. In Beispiel 1 sowie den Vergleichsbeispielen 2 und 3 wird dem Bindemittel 2 Gew.-% 2, 2, 4-Trimethyl-1, 3-pentandiol-diisobutyrat als Weichmacher zugegeben. Als Lösungsmittel werden 17 Gew.-% aromatisches Lösungsmittel sowie 10 Gew.-% zwei- oder dreifach substituiertes Biphenyl zugegeben.

[0012] In der EP 0 766 388 A1 wird ein Gießereibindemittel auf Polyurethanbasis beschrieben, welches ein Epoxyharz sowie bevorzugt ein Paraffinöl enthält. In Beispiel 3 sowie dem Vergleichsbeispiel 3 wird ein Bindemittelsystem verwendet, welches als Weichmacher 2 Gew.-% 2, 2, 4-Trimethyl-1, 3-pentandiol-diisobutyrat enthält. Als Lösungsmittel werden aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt.

[0013] In der US 4,268,425 wird ein Bindemittelsystem für die Gießereiindustrie beschrieben, welches auf der Basis von Polyurethanen beruht. Dem Bindemittelsystem ist ein trocknendes Öl beigegeben. In Beispiel 1 wird ein Bindemittelsystem beschrieben, bei dem die Phenolharzkomponente als Lösungsmittel DBE (Dibasic Ester) sowie $C_6 - C_{10}$ -Di-alkyladipat enthält. Als weitere Komponente enthält die Phenolharzkomponente 2 Gew.-% 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat. Die Isocyanatkomponente enthält als Lösungsmittel 8,8 Gew.-% aromatisches Lösungsmittel und 6,2 Gew.-% Petrolether.

[0014] In der US 4,540,724 wird ein Bindemittelsystem auf der Basis von Polyurethanen beschrieben, das als wesentliche Komponente ein Phosphorhalogenid enthält. In Beispiel 2 wird ein Bindemittelsystem beschrieben, dessen Phenolharzkomponente 10 Gew.-% 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat neben 27 Gew.-% aromatischer Lösungsmittel enthält. Weiter enthält die Phenolharzkomponente Leinsamenöl bzw. polymerisiertes Leinöl. Die Isocyanatkomponente enthält ebenfalls aromatische Lösungsmittel.

[0015] In der WO 98/19899 wird ein Bindemittelsystem auf der Basis von Polyurethanen beschrieben, bei welchem die Polyisocyanatkomponente durch Reaktion mit einem aliphatischen Alkohol modifiziert wurde, der zumindest ein aktives Wasserstoffatom aufweist. Für die Isocyanatkomponente können aliphatische Lösungsmittel verwendet werden.

[0016] Um die Polyhydroxykomponente und die Isocyanatkomponente in einem dünnen Film gleichmäßig auf den Körnern des Formgrundstoffes auftragen zu können, werden die Komponenten mit Lösungsmitteln verdünnt. Um eine Verträglichkeit der Komponenten zu erreichen, werden meist aromatische Lösungsmittel verwendet, die jedoch eine gesundheitsschädliche Wirkung aufweisen können. Beim Abguss zersetzt sich das Bindemittel unter der Hitzeeinwirkung des flüssigen Metalls. Beim Abguss tritt daher eine starke Qualm und Rauchentwicklung auf. Die beim Abguss entstehenden Abgase müssen daher durch eine aufwändige Entlüftung abgezogen und aufgearbeitet werden, um Vorschriften zum Umwelt- bzw. Arbeitsschutz zu erfüllen.

[0017] Die Rauch- und Qualmentwicklung ist zu einem erheblichen Anteil auf die im Bindemittel enthaltenen aromatischen Lösungsmittel zurückzuführen. Man hat daher versucht, alternative Lösungsmittelsysteme für Gießereibindemittel zu entwickeln, die keine aromatischen Lösungsmittel enthalten bzw. die nur einen geringen Anteil derartiger aromatischer Lösungsmittel aufweisen.

[0018] So wird in der EP 0 771 599 ein Bindemittelsystem auf Polyurethanbasis beschrieben, welches als Lösungsmittel Methylester höherer Fettsäuren enthält. Besonders geeignet wird dabei Rapsölmethylester als alleiniges Lösungsmittel verwendet.

[0019] In der EP 1 137 500 B1 wird ein Bindemittelsystem auf Polyurethanbasis beschrieben, in welchem die Phenolharzkomponente bzw. die Polyisocyanatkomponente einen Fettsäureester umfasst, welcher mit einem Alkohol ver-

estert ist, welcher eine hohe Kohlenstoffanzahl aufweist. Besonders bevorzugt werden Fettsäurebutylester sowie Fettsäureoctyl- oder Fettsäuredecylester verwendet. Die Phenolharzkomponente umfasst ein alkoxy-modifiziertes Phenolharz, in welchem weniger als 25 Mol-% der Hydroxymethanolgruppen durch einen primären oder sekundären aliphatischen Monoalkohol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen verethert sind. Der Lösungsmittelanteil der Phenolharzkomponente beträgt höchstens 40 Gew.-%.

[0020] Die US 4,311,631 A und der US 6,509,392 B1 offenbaren polyurethan-bindende Formstoffmischungen zur Herstellung von Formkörpern für die Gießereiindustrie, welche es sich zur Aufgabe machen, besonders niedrige Lösungsmittelmengen einzusetzen. Verzweigte Alkandioldiester setzen diese aber nicht ein. Die US 2004/176491 A1 offenbart den Einsatz von Diestern, aber nicht in zu Formkörpern für die Gießereiindustrie ausformbaren Formstoffmischungen enthaltend Feuerfeststoffe, sondern in Polyurethanmassen, einschließlich Schäumen, zur Bodenverfestigung für Bauzwecke, welche durch Injektion der Polyurethanmassen in den Boden appliziert werden.

[0021] Durch die Verwendung von Fettsäureestern, welche mit länger-kettigen Alkoholen verestert sind, kann die Qualm- und Rauchentwicklung beim Abguss deutlich verringert werden. Dennoch wird ständig nach weiteren Möglichkeiten gesucht, die Emissionen beim Abguss weiter zu verringern. Unter Anderen bestehen dazu zwei Möglichkeiten. Als erste Möglichkeit können die Komponenten des Bindemittels so verändert werden, dass sie zu einer geringeren Qualmentwicklung führen. Als zweite Möglichkeit kann das Bindemittel so modifiziert werden, dass es eine höhere Bindekraft aufweist, d.h. der Anteil des Bindemittels in der Formstoffmischung verringert werden kann.

[0022] Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine Formstoffmischung für die Herstellung von Formkörpern für die Gießereiindustrie bereitzustellen, welche auch bei Verwendung geringer Anteile von Bindemittel die Herstellung von Formkörpern ermöglicht, welche eine ausreichend hohe Festigkeit aufweisen, um auch bei einer technischen Fertigung sicher und ohne Beschädigung gehandhabt werden zu können.

[0023] Diese Aufgabe wird mit einer Formstoffmischung mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche.

[0024] Überraschend wurde gefunden, dass Carbonsäurediester eines verzweigten Alkandiols sowohl eine gute Verträglichkeit mit der Polyisocyanatkomponente als auch mit der Polyolkomponente aufweisen, sodass die Komponenten des Bindemittelsystems in einer relativ geringen Menge an Lösungsmittel gelöst werden können. Meist ist es nicht erforderlich, dem Carbonsäurediester eines verzweigten Alkandiols aromatische Lösungsmittel zuzugeben, um die Löslichkeit der Komponenten des Bindemittelsystems auf Polyurethanbasis soweit zu erhöhen, dass einerseits die Menge an Lösungsmittel im Bindemittelsystem niedrig gehalten werden kann und andererseits die Viskosität des Bindemittelsystems bzw. seiner Komponenten soweit erniedrigt wird, dass die Körner des feuerfesten Formgrundstoffs bei geringen Mischzeiten gleichmäßig mit einer dünnen Schicht des Bindemittelsystems beschichtet werden können. Dies ist beispielsweise beim No-Bake-Verfahren sehr wichtig, da dabei der flüssige Katalysator dem Bindemittelsystem beigegeben wird und daher die Verarbeitungszeit der Formstoffmischung relativ kurz ist, ehe das Bindemittel aushärtet.

[0025] Durch die geringe Menge an Lösungsmittel, die bei der erfindungsgemäßen Formstoffmischung zur Einstellung der Viskosität erforderlich ist, wird bereits eine Verringerung der Qualm- und Rauchentwicklung beim Abguss erreicht. Ferner kann durch den weitgehenden bzw. vollständigen Verzicht auf aromatische Lösungsmittel die Qualmentwicklung beim Abguss weiter verringert werden. Unter aromatischen Lösungsmitteln werden dabei aromatische Kohlenwasserstoffe verstanden, wie Toluol, Xylol und insbesondere hochsiedende aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt von mehr als 150 °C. Die Erfinder nehmen an, dass die im Bindemittelsystem der erfindungsgemäßen Formstoffmischung verwendeten Carbonsäurediester verzweigter Alkandiole wegen ihres Sauerstoffgehalts und ihres nicht-aromatischen Charakters im Vergleich zu aromatischen Lösungsmitteln deutlich weniger zur Qualm- und Rauchentwicklung neigen.

[0026] Als weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Formstoffmischung wurde gefunden, dass die daraus hergestellten und ausgehärteten Formkörper eine hohe mechanische Stabilität aufweisen. Dies bedeutet bei einer technischen Anwendung, dass der Anteil des Bindemittels an der Formstoffmischung erniedrigt werden kann, und dennoch die gewünschte Festigkeit des Formkörpers gegeben bleibt. Durch die Verringerung der für eine ausreichende mechanische Stabilität der Gießform erforderlichen Bindemittelmenge kann die Qualm- und Rauchentwicklung beim Abguss weiter verringert werden.

[0027] Gegenstand der Erfindung ist daher eine Formstoffmischung für die Herstellung von Formkörpern für die Gießereiindustrie, mindestens umfassend:

- einen feuerfesten Formgrundstoff; und
- ein Bindemittelsystem auf Polyurethanbasis, welches eine Polyisocyanatkomponente sowie eine Polyolkomponente umfasst.

[0028] Erfindungsgemäß umfasst das Bindemittelsystem auf Polyurethanbasis einen Anteil eines Carbonsäurediesters eines verzweigten Alkandiols von zumindest 3 Gew.-%, sowie einen Anteil an aromatischem Lösungsmittel, jeweils

bezogen auf das Bindemittelsystem, von weniger als 10 Gew.-%.

[0029] An sich wird ein großer Teil der Bestandteile der erfindungsgemäßen Formstoffmischung bereits in Formstoffmischungen für die Herstellung von Gießformen verwendet, sodass hier auf das Wissen des Fachmanns zurückgegriffen werden kann.

[0030] So können als feuerfester Formgrundstoff an sich alle feuerfesten Stoffe verwendet werden, die für die Herstellung von Formkörpern für die Gießereiindustrie üblich sind. Beispiele geeigneter feuerfester Formgrundstoffe sind Quarzsand, Zirkonsand, Olivinsand, Aluminiumsilikatsand und Chromerzsand bzw. deren Gemische. Bevorzugt wird Quarzsand verwendet. Der feuerfeste Formgrundstoff sollte eine ausreichende Partikelgröße aufweisen, so dass der aus der Formstoffmischung hergestellte Formkörper eine ausreichend hohe Porosität aufweist, um ein Entweichen flüchtiger Verbindungen während des Gießvorgangs zu ermöglichen. Bevorzugt weisen mindestens 70 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 80 Gew.-% des feuerfesten Formgrundstoffs eine Partikelgröße $\leq 290 \mu\text{m}$ auf. Die durchschnittliche Partikelgröße des feuerfesten Formgrundstoffs soll vorzugsweise zwischen 100 und $350 \mu\text{m}$ betragen. Die Partikelgröße lässt sich beispielsweise durch Siebanalyse ermitteln.

[0031] Die erfindungsgemäße Formstoffmischung enthält weiter ein Bindemittelsystem auf Polyurethanbasis, für dessen Bindemittelkomponenten an sich ebenfalls auf bekannte Bindemittelsysteme zurückgegriffen werden kann.

[0032] Das Bindemittelsystem enthält zunächst eine Polyolkomponente sowie eine Polyisocyanatkomponente, wobei hier ebenfalls auf bekannte Komponenten zurückgegriffen werden kann.

[0033] Die Polyisocyanatkomponente des Bindemittelsystems kann ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches Isocyanat umfassen. Das Polyisocyanat enthält vorzugsweise mindestens 2 Isocyanatgruppen, vorzugsweise 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül. Je nach den gewünschten Eigenschaften können auch Mischungen von Isocyanaten eingesetzt werden. Die verwendeten Isocyanate können aus Gemischen von Monomeren, Oligomeren und Polymeren bestehen und werden deshalb im Folgenden als Polyisocyanate bezeichnet.

[0034] Als Polyisocyanatkomponente kann an sich jedes Polyisocyanat eingesetzt werden, das in Polyurethan-Bindemitteln für Formstoffmischungen für die Gießereiindustrie üblich ist. Geeignete Polyisocyanate umfassen aliphatische Polyisocyanate, z.B. Hexamethylendiisocyanat, 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-Naphthalindiisocyanat, Xylylendiisocyanat und Methylderivate hiervon, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und Polymethylen-Polyphenyl-Polyisocyanat.

[0035] Obwohl prinzipiell alle herkömmlichen Polyisocyanate mit dem phenolischen Harz unter Bildung einer vernetzten Polymerstruktur reagieren, werden bevorzugt aromatische Polyisocyanate eingesetzt, besonders bevorzugt Polymethylen-Polyphenyl-Polyisocyanat, wie z.B. kommerziell erhältliche Gemische von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, seinen Isomeren und höheren Homologen.

[0036] Die Polyisocyanate können sowohl in Substanz als auch gelöst in einem inerten oder reaktiven Lösungsmittel eingesetzt werden. Unter einem reaktiven Lösungsmittel wird dabei ein Lösungsmittel verstanden, welches eine reaktive Gruppe aufweist, so dass es beim Abbinden des Bindemittels in das Gerüst des Bindemittels eingebaut wird. Bevorzugt werden die Polyisocyanate in verdünnter Form eingesetzt, um wegen der niedrigeren Viskosität der Lösung die Körner des feuerfesten Formgrundstoff besser mit einem dünnen Film des Bindemittels umhüllen zu können.

[0037] Die Polyisocyanate oder ihre Lösungen in organischen Lösungsmitteln werden in ausreichender Konzentration eingesetzt, um die Aushärtung der Polyolkomponente zu bewerkstelligen, üblicherweise in einem Bereich von 10 bis 500 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Polyolkomponente. Bevorzugt werden 20 bis 300 Gew.-%, bezogen auf die gleiche Basis, eingesetzt. Flüssige Polyisocyanate können in unverdünnter Form eingesetzt werden, während feste oder viskose Polyisocyanate in organischen Lösungsmitteln gelöst werden. Bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 60 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 40 Gew.-% der Isocyanatkomponente können aus Lösungsmitteln bestehen.

[0038] Bevorzugt wird das Polyisocyanat in einer Menge eingesetzt, dass die Anzahl der Isocyanatgruppen 80 bis 120 % bezogen auf die Anzahl der freien Hydroxylgruppen der Polyolkomponente beträgt.

[0039] Als Polyolkomponente können an sich alle in Polyurethanbindemitteln verwendeten Polyole eingesetzt werden. Die Polyolkomponente enthält mindestens 2 Hydroxylgruppen, die mit den Isocyanatgruppen der Polyisocyanatkomponente reagieren können, um eine Vernetzung des Bindemittels beim Aushärten erreichen zu können, und dadurch eine bessere Festigkeit des ausgehärteten Formkörpers.

[0040] Als Polyole werden vorzugsweise Phenolharze verwendet, die durch Kondensation von Phenolen mit Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, in flüssiger Phase bei Temperaturen bis zu etwa $180 \text{ }^\circ\text{C}$ in Gegenwart katalytischer Mengen von Metall, erhalten werden. Die Verfahren zur Herstellung derartiger Phenolharze sind an sich bekannt.

[0041] Die Polyolkomponente wird vorzugsweise flüssig bzw. in organischen Lösungsmitteln gelöst eingesetzt, um eine homogene Verteilung des Bindemittels auf dem feuerfesten Formgrundstoff zu ermöglichen. Die Polyolkomponente wird vorzugsweise in wasserfreier Form eingesetzt, weil die Reaktion der Isocyanatkomponente mit Wasser eine unerwünschte Nebenreaktion ist. Nicht-wässrig oder wasserfrei soll in diesem Zusammenhang einen Wassergehalt der Polyolkomponente von vorzugsweise kleiner als 5 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 2 Gew.-%, bedeuten.

[0042] Unter "Phenolharz" wird das Reaktionsprodukt von Phenol, Phenolderivaten, Bisphenolen sowie höherer Phe-

nol-Kondensationsprodukte mit einem Aldehyd verstanden. Die Zusammensetzung des Phenolharzes ist abhängig von den spezifisch ausgewählten Ausgangsstoffen, dem Verhältnis der Ausgangsstoffe und den Reaktionsbedingungen. So spielen z.B. die Art des Katalysators, die Zeit und die Reaktionstemperatur eine wichtige Rolle, ebenso wie die Anwesenheit von Lösungsmitteln und anderen Stoffen.

5 **[0043]** Das Phenolharz liegt typischerweise als Gemisch verschiedener Verbindungen vor und kann in sehr unterschiedlichen Verhältnissen Additionsprodukte, Kondensationsprodukte und nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen, wie Phenole, Bisphenol und/oder Aldehyd enthalten.

[0044] Als "Additionsprodukt" werden Reaktionsprodukte verstanden, in denen eine organische Komponente wenigstens einen Wasserstoff an einem vorher nicht substituierten Phenol oder einem Kondensationsprodukt substituiert. Unter "Kondensationsprodukt" werden Reaktionsprodukte mit zwei oder mehr Phenolringen verstanden.

10 **[0045]** Als Kondensationsreaktionen von Phenolen mit Aldehyden resultieren Phenolharze, die in Abhängigkeit von den Mengenverhältnissen der Edukte, den Reaktionsbedingungen und den eingesetzten Katalysatoren in zwei Produktklassen, die Novolake und Resole, eingeteilt werden:

15 Novolake sind lösliche, schmelzbare, nicht selbsthärtende und lagerstabile Oligomere mit einem Molekulargewicht im Bereich von ungefähr 500 bis 5.000 g/Mol. Sie fallen bei der Kondensation von Aldehyden und Phenolen im Molverhältnis von 1 : >1 in Gegenwart saurer Katalysatoren an. Novolake sind methyloolgruppenfreie, Phenolharze, in denen die Phenylkerne über Methylenbrücken verknüpft sind. Sie können nach Zusatz von Härtungsmitteln, wie Formaldehyd spendenden Mitteln, bevorzugt Hexamethylentetramin, bei erhöhter Temperatur unter Vernetzung gehärtet werden.

[0046] Resole sind Gemische von Hydroxymethylphenolen, die über Methylen- und Methylenetherbrücken verknüpft sind und durch Reaktion von Aldehyden und Phenolen im Molverhältnis von 1 : <1, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, z.B. eines basischen Katalysators, erhältlich sind. Sie weisen ein Molgewicht M_w von ≤ 10.000 g/mol auf.

25 **[0047]** Die als Polyolkomponente besonders geeigneten Phenolharze sind unter der Bezeichnung "o-o" oder "high-ortho"-Novolake bzw. Benzyletherharze bekannt. Diese sind durch Kondensation von Phenolen mit Aldehyden in schwach saurem Medium unter Verwendung geeigneter Katalysatoren erhältlich.

[0048] Zur Herstellung von Benzyletherharzen geeignete Katalysatoren sind Salze zweiwertiger Ionen von Metallen, wie Mn, Zn, Cd, Mg, Co, Ni, Fe, Pb, Ca und Ba. Bevorzugt wird Zinkacetat verwendet. Die eingesetzte Menge ist nicht kritisch. Typische Mengen an Metallkatalysator betragen 0,02 bis 0,3 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 0,15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Phenol und Aldehyd.

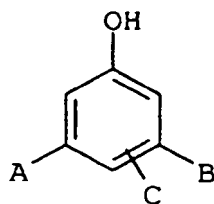
[0049] Zur Herstellung der Phenolharze sind alle herkömmlich verwendeten Phenole geeignet. Neben unsubstituierten Phenolen können substituierte Phenole oder Gemische hiervon eingesetzt werden. Die Phenolverbindungen sind entweder in beiden ortho-Positionen oder in einer ortho- und in der para-Position nicht substituiert, um eine Polymerisation zu ermöglichen. Die verbleibenden Ring-Kohlenstoffatome können substituiert sein. Die Wahl des Substituenten ist nicht besonders beschränkt, sofern der Substituent die Polymerisation des Phenols oder des Aldehyds nicht nachteilig beeinflusst. Beispiele substituiertes Phenole sind alkylsubstituierte Phenole, alkoxy-substituierte Phenole und aryloxy-substituierte Phenole.

[0050] Die vorstehend genannten Substituenten haben beispielsweise 1 bis 26, bevorzugt 1 bis 15 Kohlenstoffatome. Beispiele geeigneter Phenole 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, p-Nonylphenol, 3,5-Dicyclohexylphenol, p-Crotylphenol, p-Phenylphenol, 3,5-Dimethoxyphenol und p-Phenoxyphenol.

[0051] Besonders bevorzugt ist Phenol selbst. Auch höher kondensierte Phenole, wie Bisphenol A, sind geeignet. Darüber hinaus eignen sich auch mehrwertige Phenole, die mehr als eine phenolische Hydroxylgruppe aufweisen. Bevorzugte mehrwertige Phenole weisen 2 bis 4 phenolische Hydroxylgruppen auf. Spezielle Beispiele geeigneter mehrwertiger Phenole sind Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Fluoroglycin, 2,5-Dimethylresorcin, 4,5-Dimethylresorcin, 5-Methylresorcin oder 5-Ethylresorcin.

[0052] Es können auch Gemische aus verschiedenen ein- und mehrwertigen und/oder substituierten und/oder kondensierten Phenolkomponenten für die Herstellung der Polyolkomponente verwendet werden.

50 **[0053]** In einer Ausführungsform werden Phenole der allgemeinen Formel I :



Formel I

15 zur Herstellung der Phenolharzkomponente verwendet, wobei A, B und C unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom, einem verzweigten oder unverzweigten Alkylrest, der beispielsweise 1 bis 26, vorzugsweise 1 bis 15 Kohlenstoffatome aufweisen kann, einem verzweigten oder unverzweigten Alkoxyrest, der beispielsweise 1 bis 26, vorzugsweise 1 bis 15 Kohlenstoffatome aufweisen kann, einem verzweigten oder unverzweigten Alkenoxyrest, der beispielsweise 1 bis 26, vorzugsweise 1 bis 15 Kohlenstoffatome aufweisen kann, einem Aryl- oder Alkylarylrest, wie beispielsweise Bisphenyle, ausgewählt sind.

20 **[0054]** Als Aldehyd zur Herstellung der Phenolharzkomponente eignen sich Aldehyde der Formel:



25 wobei R ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenstoffatomrest mit vorzugsweise 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist. Spezielle Beispiele sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Furfurylaldehyd und Benzaldehyd. Besonders bevorzugt wird Formaldehyd eingesetzt, entweder in seiner wässrigen Form, als para-Formaldehyd oder Trioxan.

30 **[0055]** Um die Phenolharze zu erhalten, sollte eine mindestens äquivalente Molzahl an Aldehyd, bezogen auf die Molzahl der Phenolkomponente, eingesetzt werden. Bevorzugt beträgt das Molverhältnis Aldehyd zu Phenol 1 : 1,0 bis 2,5 : 1, besonders bevorzugt 1,1 : 1 bis 2,2 : 1, insbesondere bevorzugt 1,2 : 1 bis 2,0 : 1.

35 **[0056]** Die Herstellung der Phenolharzkomponente erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren. Dabei wird das Phenol und der Aldehyd unter im Wesentlichen wasserfreien Bedingungen in Gegenwart eines zweiwertigen Metallions bei Temperaturen von vorzugsweise weniger als 130°C umgesetzt. Das entstehende Wasser wird abdestilliert. Dazu kann der Reaktionsmischung ein geeignetes Schlepptmittel zugesetzt werden, beispielsweise Toluol oder Xylol, oder die Destillation wird bei reduziertem Druck durchgeführt.

40 **[0057]** Für das Bindemittel der erfindungsgemäßen Formstoffmischung wird die Phenolkomponente mit einem Aldehyd, bevorzugt zu Benzyletherharzen, umgesetzt. Die Umsetzung mit einem primären oder sekundären aliphatischen Alkohol zu einem alkoxymodifizierten Phenolharz im Einstufen- oder Zweistufenverfahren (EP-B-0 177 871 und EP 1 137 500) ist ebenfalls möglich. Beim Einstufenverfahren werden das Phenol, der Aldehyd und der Alkohol in Gegenwart eines geeigneten Katalysators zur Reaktion gebracht. Beim Zweistufenverfahren wird zunächst ein nicht modifiziertes Harz hergestellt, das anschließend mit einem Alkohol umgesetzt wird. Bei der Verwendung alkoxymodifizierter Phenolharze besteht bezüglich des Molverhältnisses an sich keine Beschränkung, jedoch wird die Alkoholkomponente bevorzugt in einem Molverhältnis Alkohol : Phenol von weniger als 0,25 eingesetzt, so dass weniger als 25 % der Hydroxymethylgruppen verethert sind. Geeignete Alkohole sind primäre und sekundäre aliphatische Alkohole mit einer Hydroxygruppe und 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Geeignete primäre und sekundäre Alkohole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, n-Butanol und n-Hexanol. Besonders bevorzugt sind Methanol und n-Butanol.

45 **[0058]** Das Phenolharz wird bevorzugt so gewählt, dass eine Vernetzung mit der Polyisocyanatkomponente möglich ist. Für den Aufbau eines Netzwerkes sind Phenolharze, die Moleküle mit mindestens zwei Hydroxylgruppen im Molekül umfassen, besonders geeignet. Die Phenolharzkomponente bzw. die Isocyanatkomponente des Bindemittelsystems wird bevorzugt als Lösung in einem organischen Lösungsmittel oder einer Kombination von organischen Lösungsmitteln eingesetzt. Lösungsmittel können erforderlich sein, um die Komponenten des Bindemittels in einem ausreichend niedrigviskosen Zustand zu halten. Dieser ist u. a. erforderlich, um eine gleichmäßige Vernetzung des feuerfesten Formstoffes und dessen Rieselfähigkeit zu erhalten.

50 **[0059]** Erfindungsgemäß umfasst das Bindemittelsystem auf Polyurethanbasis einen Anteil eines Carbonsäurediesters eines verzweigten Alkandiols von zumindest 3 Gew.-%, sowie einen Anteil an aromatischem Lösungsmittel, jeweils bezogen auf das Bindemittelsystem, von weniger als 10 Gew.-%. Es ist dabei möglich, dass nur die Polyolkomponente bzw. nur die Polyisocyanatkomponente einen Anteil des Carbonsäurediesters eines verzweigten Alkandiols umfasst. ES ist aber auch möglich, dass beide Bindemittelkomponenten einen Anteil des Carbonsäurediesters eines verzweigten

Alkandiols umfassen. Bevorzugt umfasst das Bindemittelsystem auf Polyurethanbasis einen Anteil eines Carbonsäure-diesters eines verzweigten Alkandiols von mehr als 5 Gew.-%. Gemäß einer weiteren Ausführungsform weist das Bindemittelsystem auf Polyurethanbasis einen Anteil eines Carbonsäure-diesters eines verzweigten Alkandiols von mehr als 8 Gew.-% auf. Gemäß einer weiteren Ausführungsform umfasst das Bindemittelsystem auf Polyurethanbasis einen Anteil eines Carbonsäure-diesters eines verzweigten Alkandiols von weniger als 30 Gew.-%, gemäß einer weiteren Ausführungsform einen Anteil eines Carbonsäure-diesters eines verzweigten Alkandiols von weniger als 20 Gew.-%. Bevorzugt enthält zumindest eine der Polyolkomponente und der Polyisocyanatkomponente zumindest 3 Gew.-%, vorzugsweise zumindest 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zumindest 8 Gew.-% des Carbonsäure-diesters eines verzweigten Alkandiols.

[0060] Das Lösungsmittel der jeweiligen Komponente kann vollständig von dem Carbonsäure-diester eines verzweigten Alkandiols gebildet werden. Der Anteil an aromatischen Lösungsmitteln wird bevorzugt möglichst niedrig gewählt. Der Anteil des aromatischen Lösungsmittels beträgt bezogen auf das Bindemittelsystem weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-%. Insbesondere bevorzugt umfasst das Bindemittelsystem keine aromatischen Lösungsmittel. Bezogen auf die Polyolkomponente bzw. die Polyisocyanatkomponente enthält zumindest eine dieser Komponenten weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-% aromatische Lösungsmittel.

[0061] Neben dem Carbonsäure-diester eines verzweigten Alkandiols können auch weitere Lösungsmittel verwendet werden. Als weiteres Lösungsmittel können dabei an sich alle Lösungsmittel eingesetzt werden, die konventionell in Bindemittelsystemen für die Gießereitechnik Verwendung finden. Als weiteres Lösungsmittel eignen sich beispielsweise sauerstoffreiche, polare, organische Lösungsmittel. Geeignet sind vor allem Dicarbonsäureester, Glykoletherester, Glykoldiester, Glykoldiether, cyclische Ketone, cyclische Ester oder cyclische Carbonate. Bevorzugt werden Dicarbonsäureester, cyclische Ketone und cyclische Carbonate verwendet. Dicarbonsäureester weisen die Formel $R^aOOC-R^b-COO-R^a$ auf, wobei die Reste R^a jeweils unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen und R^b eine Alkylengruppe, also eine zweibindige Alkylgruppe, mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist. R^b kann auch ein oder mehrere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen umfassen. Beispiele sind Dimethylester von Carbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, die z.B. unter der Bezeichnung "dibasic ester" (DBE) von Invista International S.à.r.l., Genf, CH, erhältlich sind. Glykoletherester sind Verbindungen der Formel $R^c-O-R^d-OOCR^e$, wobei R^c eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^d eine Ethylengruppe, eine Propylengruppe oder ein oligomeres Ethylenoxid bzw. Propylenoxid und R^e eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist. Bevorzugt sind Glykoletheracetate, z.B. Butylglykolacetat. Glykoldiester weisen entsprechend die allgemeine Formel $R^cCOO-R^dOOCR^e$ auf, wobei R^d und R^e wie vorstehend definiert sind und die Reste R^e jeweils unabhängig voneinander ausgewählt werden. Bevorzugt sind Glykoldiacetate, wie beispielsweise Propylenglykoldiacetat. Glykoldiether lassen sich durch die Formel $R^c-O-R^d-O-R^c$ charakterisieren, wobei R^c und R^d wie vorstehend definiert sind und die Reste R^c jeweils unabhängig voneinander ausgewählt werden. Ein geeigneter Glykoldiether ist beispielsweise Dipropylenglykoldimethylether. Cyclische Ketone, cyclische Ester und cyclische Carbonate mit 4 bis 5 Kohlenstoffatomen sind ebenfalls geeignet. Ein geeignetes cyclisches Carbonat ist beispielsweise Propylencarbonat. Die Alkyl- und Alkylengruppen können jeweils verzweigt oder unverzweigt sein.

[0062] Der Anteil des Lösungsmittels am Bindemittelsystem wird bevorzugt nicht zu hoch gewählt, da das Lösungsmittel während der Herstellung und Anwendung des aus der Formstoffmischung hergestellten Formkörpers verdampft und damit beispielsweise zu Geruchsbelästigungen führen kann oder beim Abguss zu einer Rauchentwicklung führt. Bevorzugt wird der Anteil des Lösungsmittels am Bindemittelsystem geringer als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 40 Gew.-%, insbesondere bevorzugt kleiner als 35 Gew.-%, gewählt.

[0063] Die dynamische Viskosität der Polyolkomponente bzw. der Polyisocyanatkomponente, die beispielsweise mit dem Brookfield-Drehspindelverfahren bestimmt werden kann, beträgt vorzugsweise weniger als 1000 mPas, besonders bevorzugt weniger als 800 mPas und insbesondere bevorzugt weniger als 600 mPas.

[0064] Für den Carbonsäure-diester eines verzweigten Alkandiols kann an sich jede Carbonsäure verwendet werden. Die Carbonsäure kann einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest aufweisen. Weiter kann die Carbonsäure auch Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen umfassen. Gesättigte Carbonsäuren sind jedoch bevorzugt. Die Kettenlänge der Carbonsäure ist innerhalb weiter Grenzen wählbar. Bevorzugt werden Carbonsäuren verwendet, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatome umfassen. Bevorzugt wird für den Carbonsäure-diester eines verzweigten Alkandiols eine verzweigte Carbonsäure verwendet. Bevorzugt werden Monocarbonsäuren verwendet. Es ist aber auch möglich, Halbester von Dicarbonsäuren zu verwenden.

[0065] Die Hydroxygruppen des Alkandiols können endständig als primäre Hydroxygruppe oder auch innerhalb der Kohlenstoffkette als sekundäre oder tertiäre Hydroxygruppe angeordnet sein. Unter einer sekundären Hydroxygruppe wird dabei eine Hydroxygruppe verstanden, welche an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, welches mit einem Wasserstoffatom sowie zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist. Entsprechend wird unter einer tertiären Hydroxygruppe eine Hydroxygruppe verstanden, welche an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, welches mit drei weiteren Kohlenstoffatomen verbunden ist, und unter einer primären Hydroxygruppe eine Hydroxygruppe, welche an ein Kohlenstoffatom gebunden

EP 2 249 982 B1

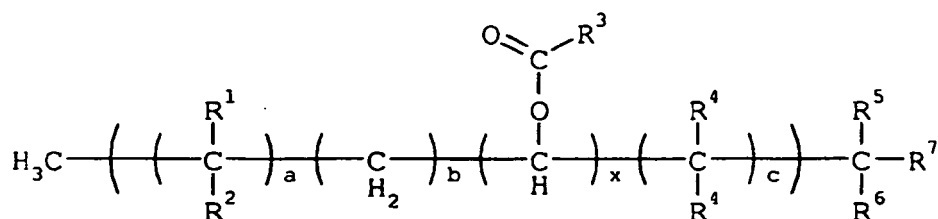
ist, welches mit einem Kohlenstoffatom sowie zwei Wasserstoffatomen verbunden ist.

[0066] Bevorzugt umfasst das Alkandiol eine primäre und eine sekundäre Hydroxygruppe.

[0067] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weist der Carbonsäurediester eines verzweigten Alkandiols eine Struktur der Formel I

5

10



15

Formel I

auf, wobei, jeweils bei jedem Auftreten unabhängig voneinander bedeutet:

20

R¹, R⁷: H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, CH₂OC(O)R³, OC(O)R³;

R², R⁴, R⁵, R⁶: H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇;

25

R³: einen gesättigten, ungesättigten oder aroma- tischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 19 Kohlenwasserstoffatomen, bei welchem auch ein oder mehrere Wasserstoffatome durch an- dere Substituenten ersetzt sein können;

30

a, b, c: eine ganze Zahl zwischen 0 und 4;

x 0, 1 oder 2; wobei:

-zumindest einer der Reste R¹, R² und R⁴ nicht Wasserstoff ist;

35

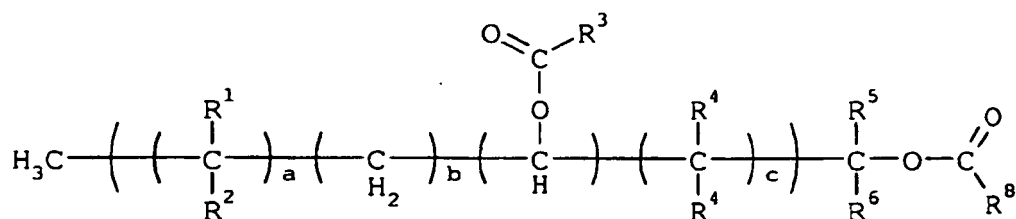
-wenn R¹ und R⁷ für CH₂OC(O)R³, OC(O)R³ steht, x = 0 ist; und

-die Summe a + b + c mindestens 2 be- trägt.

[0068] Bevorzugt weist der Carbonsäurediester eines verzweigten Alkandiols eine Struktur der Formel II auf:

40

45



50

Formel II

in welcher R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, a, b, c die bei Formel I angegebene Bedeutung aufweisen und zusätzlich bedeutet:

55

R¹: H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, wobei R¹ nicht H ist, wenn R² = R⁴ = R⁵ = R⁶ = H;

R⁸: einen gesättigten, ungesättigten oder aroma- tischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 19 Kohlenwasserstoffato-

men, bei welchem auch ein oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Substituenten ersetzt sein können.

[0069] Bevorzugt steht entweder R¹ oder R² für eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe und der jeweils andere Rest für ein Wasserstoffatom.

[0070] Die Reste R⁴ können unabhängig voneinander gewählt werden und umfassen bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatome. Bevorzugt sind beide Reste R⁴ gleich und stehen insbesondere bevorzugt für eine Methylgruppe.

[0071] Gemäß einer weiteren Ausführungsform stehen R⁵ und R⁶ für ein Wasserstoffatom.

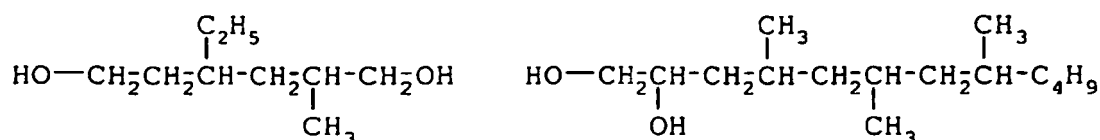
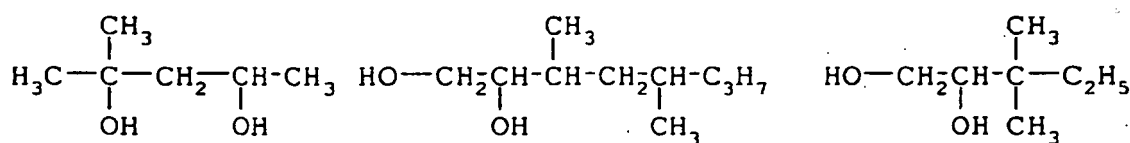
[0072] R³ und R⁸ können unterschiedliche Gruppen sein. Bevorzugt sind R³ und R⁸ gleich. R³ und R⁸ können gesättigte, ungesättigte oder aromatische Kohlenwasserstoffreste sein, die 1 bis 19, bevorzugt 2 bis 10, besonders bevorzugt 3 bis 6 Kohlenstoffatome umfassen. Ein oder mehrere Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffrests können durch andere Substituenten ersetzt sein. Unter anderen Substituenten werden allgemein Atome oder Atomgruppen verstanden, die nicht Wasserstoff sind. Geeignete andere Substituenten sind Halogenatome, insbesondere Chlor, ein Glycidylrest, sowie eine Epoxygruppe. Vorzugsweise sind höchstens 3 Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffrests, bevorzugt höchstens 2 Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffrests durch andere Substituenten ersetzt. Besonders bevorzugt ist kein Wasserstoffatom des Kohlenwasserstoffrests durch einen anderen Substituenten ersetzt.

[0073] Die Kohlenwasserstoffreste R³ und R⁸ können ferner ein ungesättigter Kohlenwasserstoffrest sein, wobei dieser 1 bis 4, bevorzugt 1 bis 3, besonders bevorzugt genau eine Doppelbindung umfasst.

[0074] Besonders bevorzugt stehen die Gruppen R³ und R⁸ für einen gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 19, bevorzugt 2 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 5 Kohlenwasserstoffatomen. Der gesättigte Kohlenwasserstoffrest kann geradkettig oder verzweigt sein, wobei verzweigte Kohlenwasserstoffreste bevorzugt sind. R³ und R⁸ stehen bevorzugt für eine iso-Butylgruppe.

[0075] Die Indices a, b und c können, jeweils unabhängig voneinander, die Werte 0, 1, 2, 3 und 4 annehmen, wobei die Summe a + b + c zumindest 2 beträgt. Weiter bevorzugt beträgt der Wert für die Indices a und c jeweils zumindest 1. Die Summe von a + b + c ist bevorzugt kleiner als 10, bevorzugt kleiner als 8.

[0076] Das Alkandiol kann eine große strukturelle Variation aufweisen. Beispielhafte Alkandiole sind im Folgenden dargestellt:



[0077] Besonders bevorzugt wird als Alkandiol 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol und weiter als Carbonsäure bevorzugt Isobuttersäure, Essigsäure, sowie Benzoesäure verwendet.

[0078] Beispielhafte Carbonsäurediester eines verzweigten Alkandiols sind 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diacetat und 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-dibenzoat.

[0079] Insbesondere bevorzugt wird in der erfindungsgemäßen Formstoffmischung als Carbonsäurediester eines verzweigten Alkandiols 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat verwendet.

[0080] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Bindemittelsystem auf Polyurethanbasis als Lösungs-

mittel zumindest einen Anteil eines Fettsäureesters. Geeignete Fettsäuren enthalten vorzugsweise 8 bis 22 Kohlenstoffatome, die mit einem aliphatischen Alkohol verestert sind. Die Fettsäuren können als homogene Verbindung vorliegen oder auch als Gemisch verschiedener Fettsäuren. Bevorzugt werden Fettsäuren natürlichen Ursprungs verwendet, wie z.B. Tallöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Keimöl und Kokosöl. Statt natürlicher Öle und Fette können auch einzelne Fettsäuren, wie z.B. Palmitinsäure oder Ölsäure, eingesetzt werden. Als aliphatische Alkohole werden bevorzugt primäre Alkohole mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere bevorzugt 4 bis 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt, wobei Methanol, Isopropanol und n-Butanol besonders bevorzugt sind. Derartige Fettsäureester sind beispielsweise in der EP-A-1 137 500 beschrieben. Bewährt haben sich auch die in der EP-B-0 295 262 beschriebenen "symmetrischen Ester", bei denen sowohl der Fettsäurerest als auch der Alkoholrest eine im gleichen Bereich liegende Anzahl von Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 13 Kohlenstoffatome, aufweist.

[0081] Der Anteil des zumindest einen Fettsäureesters am Bindemittelsystem auf Polyurethanbasis wird bevorzugt geringer als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt geringer als 40 Gew.-%, insbesondere bevorzugt geringer als 35 Gew.-% gewählt. Gemäß einer Ausführungsform beträgt der Anteil des zumindest einen Fettsäureesters am Bindemittelsystem mehr als 3 Gew.-%, bevorzugt mehr als 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 8 Gew.-%.

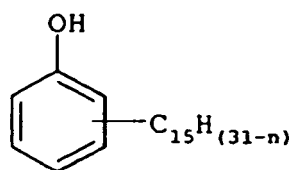
[0082] Der Anteil des Bindemittelsystems an der Formstoffmischung wird, bezogen auf das Gewicht des feuerfesten Formgrundstoffs, vorzugsweise zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,6 und 7 Gew.-% gewählt.

[0083] Neben den bereits erwähnten Bestandteilen können die Bindemittelsysteme konventionelle Zusätze enthalten, z.B. Silane (EP-A-1 137 500), oder interne Trennmittel, z.B. Fettkohole (EP-B-0 182 809), trocknende Öle (US-A-4,268,425) oder Komplexbildner (WO 95/03903), oder Gemische davon.

[0084] Geeignete Silane sind beispielsweise Aminosilane, Epoxysilane, Mercaptosilane, Hydroxysilane und Ureidosilane, wie γ -Hydroxypropyltrimethoxysilan, γ -Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan, γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, β -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)trimethoxysilan und N- β -(Aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan.

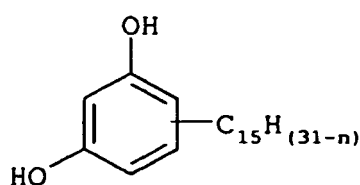
[0085] Gemäß einer Ausführungsform kann die erfindungsgemäße Formstoffmischung ein Bindemittelsystem umfassen, welches einen Anteil an Cashewnusschalenöl, zumindest einer Komponente des Cashewnusschalenöls und/oder zumindest eines Derivats des Cashewnusschalenöls umfasst. Durch Zugabe von Cashewnusschalenöl oder von Derivaten von Cashewnusschalenöl zum Bindemittel können Formkörper für die Gießereiindustrie erhalten werden, die eine hohe thermische Stabilität aufweisen. Als weiterer Vorteil lässt sich der Gehalt an Monomeren, die noch in der Polyolkomponente enthalten sind, insbesondere Phenol und Formaldehyd, deutlich reduzieren. Bei der Verarbeitung der Formstoffmischung und insbesondere beim Gießvorgang werden daher im Vergleich zu Formstoffmischungen aus dem Stand der Technik geringere Mengen an Monomeren freigesetzt.

[0086] Unter einem Cashewnusschalenöl wird im Sinne der Erfindung sowohl das aus Samenschalen des Cashewbaumes gewonnene Öl verstanden, welches zu ca. 90 % aus Anacardsäure und zu ca. 10 % aus Cardol besteht, als auch das technische Cashewnusschalenöl, welches aus dem natürlichen Produkt durch Hitzebehandlung in saurer Umgebung erhalten wird, und das als Hauptbestandteile Cardanol sowie Cardol enthält.



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

Cardanol



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

Cardol

[0087] Als Komponente des Bindemittels eignen sich das Cashewnusschalenöl selbst, insbesondere das technische Cashewnusschalenöl, wie auch die aus diesem gewonnenen Komponenten, insbesondere Cardol und Cardanol, sowie deren Gemische und deren Oligomere, wie sie beispielsweise bei der Destillation von Cashewnusschalenöl im Sumpf verbleiben. Diese Verbindungen können auch in technischer Qualität eingesetzt werden. Das bei der Destillation von Cashewnusschalenöl entstehende Gemisch aus im Wesentlichen Cardanol und Cardol, welches auch als "Cashew Nutshell Liquid" (CNSL) bezeichnet wird, wird bevorzugt verwendet. Die in der Seitenkette enthaltenen Doppelbindungen des Cardanols und des Cardols können teilweise oder vollständig mit Hydroxylgruppen, Epoxidgruppen, Halogenen,

Säureanhydriden, Dicyclopentadien oder Wasserstoff umgesetzt sein. Diese Gruppen können ihrerseits wieder mit Nucleophilen umgesetzt sein. In mehrwertigen Cashewnusssschalenölderivaten können die phenolischen OH-Gruppen auch vollständig oder anteilig derivatisiert sein, beispielsweise durch Anlagerung von Ethylenoxid- oder Propylenoxid-einheiten.

5 **[0088]** Diese Derivate des Cashewnusssschalenöls können erfindungsgemäß ebenfalls in der Formstoffmischung eingesetzt werden.

[0089] Das Cashewnusssschalenöl bzw. die aus diesem abgeleiteten Verbindungen können als getrennte Komponente im Bindemittel enthalten sein. Diese Komponenten wirken als reaktives Lösungsmittel, das beim Aushärten des Bindemittels in das entstehende vernetzte Polymer mit einreagiert. Bei dieser Ausführungsform der erfindungsgemäßen Formstoffmischung wird insbesondere eine hohe Stabilität der Formkörper bei erhöhter Temperatur erreicht. So zeigen Prüfriegel, die aus einer derartigen bevorzugten Formstoffmischung hergestellt worden sind, bei thermischer Belastung eine geringere Durchbiegung als Prüfriegel, die mit einem analogen Bindemittel hergestellt worden sind, wobei jedoch dem Bindemittel kein Cashewnusssschalenöl zugesetzt worden war.

10 **[0090]** Bevorzugt bildet die mindestens eine Komponente des Cashewnusssschalenöls und/oder das zumindest eine Derivat des Cashewnusssschalenöls zumindest einen Anteil der Polyolkomponente. Bei dieser Ausführungsform wird die mindestens eine Komponente des Cashewnusssschalenöls und/oder das zumindest eine Derivat des Cashewnusssschalenöls während der Synthese der Polyolkomponente zugegeben, sodass diese während der Synthese in die Polyolkomponente eingebaut werden. Die Synthese der Polyolkomponente wird in bekannter Weise durchgeführt, wobei die mindestens eine Komponente des Cashewnusssschalenöls und/oder das zumindest eine Derivat des Cashewnusssschalenöls bereits zu Beginn der Synthese oder auch erst zu einem späteren Zeitpunkt der Synthese zur Reaktionsmischung gegeben werden kann.

15 **[0091]** Besonders bevorzugt ist die Polyolkomponente durch Kondensation einer phenolischen Komponente und einer Oxokomponente gebildet, wobei das Cashewnusssschalenöl, die mindestens eine Komponente des Cashewnusssschalenöls und/oder das zumindest eine Derivat des Cashewnusssschalenöls zumindest einen Anteil der phenolischen Komponente bildet.

20 **[0092]** Die Synthese der Polyolkomponente wird dabei in der oben für die Herstellung des Phenolharzes geschilderten Weise durchgeführt, wobei jedoch neben der Phenolkomponente das Cashewnusssschalenöl bzw. die mindestens eine Komponente des Cashewnusssschalenöls oder das zumindest eine Derivat des Cashewnusssschalenöls als weitere Komponente zugegeben wird. Als Phenolkomponente können die oben beschriebenen Phenole, als Oxokomponente die oben beschriebenen Aldehyde eingesetzt werden.

25 **[0093]** Der Anteil des Cashewnusssschalenöls, der mindestens eine Komponente des Cashewnusssschalenöls und/oder des zumindest einen Derivats des Cashewnusssschalenöls an der phenolischen Komponente beträgt vorzugsweise 0,5 - 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,75 bis 15 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.

30 **[0094]** Das Cashewnusssschalenöl, dessen Komponenten oder Derivate können zu jedem Zeitpunkt der Synthese zur Reaktionsmischung gegeben werden. Bevorzugt erfolgt die Zugabe bereits zu Beginn der Synthese.

35 **[0095]** Cashewnusssschalenöl, Komponenten des Cashewnusssschalenöls sowie Derivate des Cashewnusssschalenöls können auch der Isocyanatkomponente zugesetzt werden, wobei sie auch mit einem Teil der Isocyanatgruppen reagieren können.

40 **[0096]** Für die Herstellung der Formstoffmischung können zuerst die Komponenten des Bindemittelsystems vereinigt und dann zu dem feuerfesten Formgrundstoff zugegeben werden. Es ist jedoch auch möglich, die Komponenten des Bindemittels gleichzeitig oder nacheinander zu dem feuerfesten Formgrundstoff zu geben. Um eine gleichmäßige Mischung der Komponenten der Formstoffmischung zu erzielen, können übliche Verfahren verwendet werden. Die Formstoffmischung kann zusätzlich gegebenenfalls andere konventionelle Bestandteile, wie Eisenoxid, gemahlene Flachsfasern, Holzmehlgranulate, Pech und refraktäre Metalle enthalten.

45 **[0097]** Als weiteren Gegenstand betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, mit den Schritten:

- Bereitstellen der oben beschriebenen Formstoffmischung;
- 50 - Ausformen der Formstoffmischung zu einem Formkörper;
- Aushärten des Formkörpers durch Zugabe eines Aushärtungskatalysators.

55 **[0098]** Zur Herstellung des Formkörpers wird zunächst wie oben beschrieben das Bindemittel mit dem feuerfesten Formgrundstoff zu einer Formstoffmischung vermischt. Soll die Herstellung des Formkörpers nach dem PU-No-Bake-Verfahren erfolgen, kann der Formstoffmischung auch bereits ein geeigneter Katalysator zugegeben werden. Bevorzugt werden dazu flüssige Amine zur Formstoffmischung gegeben. Diese Amine weisen bevorzugt einen pK_b-Wert von 4 bis 11 auf. Beispiele geeigneter Katalysatoren sind 4-Alkylpyridine, wobei die Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome umfasst,

Isochinolin, Arylpyridine, wie Phenylpyridin, Pyridin, Acrylin, 2-Methoxypyridin, Pyridazin, 3-Chlorpyridin, Chinolin, n-Methylimidazol, 4,4'-Dipyridin, Phenylpropylpyridin, 1-Methylbenzimidazol, 1,4-Thiazin, N,N-Dimethylbenzylamin, Triethylamin, Tribenzylamin, N,N-Dimethyl-1,3-propandiamin, N,N-Dimethylethanolamin sowie Triethanolamin. Der Katalysator kann gegebenenfalls mit einem inerten Lösungsmittel verdünnt werden, beispielsweise 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat, oder einem Fettsäureester. Die Menge des zugegebenen Katalysator wird, bezogen auf das Gewicht der Polyolkomponente, im Bereich von 0,1 bis 15 Gew.-% gewählt.

[0099] Die Formstoffmischung wird dann mit üblichen Mitteln in eine Form eingebracht und dort verdichtet. Die Formstoffmischung wird anschließend zu einem Formkörper ausgehärtet. Bei der Härtung sollte der Formkörper bevorzugt seine äußere Form behalten.

[0100] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Aushärtung nach dem PU-Cold-Box-Verfahren. Dazu wird ein gasförmiger Katalysator durch die geformte Formstoffmischung geleitet. Als Katalysator können die üblichen Katalysatoren auf dem Gebiet des Cold-Box-Verfahrens verwendet werden. Besonders bevorzugt werden Amine als Katalysatoren verwendet, insbesondere bevorzugt Dimethylethylamin, Dimethyl-n-propylamin, Dimethylisopropylamin, Dimethyl-n-butylamin, Triethylamin und Trimethylamin in ihrer gasförmigen Form oder als Aerosol.

[0101] Der mit dem Verfahren hergestellte Formkörper kann an sich jede auf dem Gebiet der Gießerei übliche Form aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Formkörper in Form von Gießereiformen oder -kernen vor.

[0102] Weiter betrifft die Erfindung einen Formkörper, wie er mit dem oben beschriebenen Verfahren erhalten werden kann. Dieser zeichnet sich durch eine hohe mechanische Stabilität sowie durch eine geringe Qualmentwicklung beim Metallguss aus.

[0103] Weiter betrifft die Erfindung die Verwendung dieses Formkörpers für den Metallguss, insbesondere Eisen- sowie Aluminiumguss.

[0104] Die Erfindung wird im Weiteren anhand von bevorzugten Ausführungsformen näher erläutert.

Beispiel 1: Synthese des Phenolharzes

[0105] In einem mit Rückflusskühler, Thermometer und Rührer ausgestatteten Reaktionsgefäß wurden 1.770,6 g Phenol, 984,3 g Paraformaldehyd (91%), 1,5 g Zinkacetat-dihydrat und 279,6 g n-Butanol vorgelegt. Unter Rühren wurde die Temperatur der Mischung auf 105 bis 150°C erhöht und die Mischung solange bei dieser Temperatur gehalten, bis ein Brechungsindex (25°C) von ca. 1,5590 erreicht war. Danach wurde der Kühler durch eine Destillationsbrücke ersetzt und die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 124 bis 126°C erhöht. Bei dieser Temperatur wurde bis zum Erreichen eines Brechungsindex (25 °C) von ca. 1,5940 destilliert. Die Destillation wurde dann bei reduziertem Druck fortgeführt, bis die Mischung einen Brechungsindex (25 °C) von ca. 1,6000 aufwies. Die Ausbeute beträgt 78 %.

Beispiel 2: Herstellung der Bindemittel

Polyolkomponente (Bindemittelkomponente 1):

[0106] Mit dem in Beispiel 1 erhaltenen Phenolharz wurden die in Tabelle 1 angegebenen Polyolkomponenten hergestellt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Polyolkomponenten (Bindemittelkomponente 1) (Gew.-%)

	Nicht erfindungsgemäß					erfindungsgemäß					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11
Phenolharz	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5
Rapsölfettsäuremethylester	32						16				
Isopropyllaurat		32						16			
2-Ethylhexyl-2-Ethylhexanoat			32						16		
Tetraethyl orthosilikat				32						16	
DBE					32						16
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol diisobutyrat						32	16	16	16	16	16
Silan	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Isocyanatkomponente (Bindemittelkomponente 2):

[0107] Aus polymerem technischem 4,4'-MDI wurden die in Tabelle 2 angegebenen Polyisocyanatkomponenten hergestellt.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Polyisocyanatkomponente (Bindemittelkomponente 2) (Gew.-%)

	Nicht erfindungsgemäß					erfindungsgemäß					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11
Polymeres tech. 4,4'-MDI	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Rapsölfettsäuremethylester	20						10				
Isopropyllaurat		20						10			
2-Ethylhexyl-2-Ethylhexanoat			20						10		
Tetraethylorthosilikat				20						10	
DBE					20						10
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat						20	10	10	10	10	10

Beispiel 3: Herstellung von Prüfkörpern

[0108] Zu 100 Gewichtsteilen Quarzsand H32 (Quarzwerke Frechen) werden nacheinander jeweils 0,8 Gewichtsteile der in Tabelle 1 angegebenen Phenolharzlösungen und der in Tabelle 2 angegebenen Polyisocyanatkomponente gegeben und in einem Labormischer (Firma Vogel und Schemmann AG, Hahn, DE) intensiv gemischt. Nachdem die Mischung für 2 Minuten gemischt worden war, wurden die Formstoffmischungen in den Vorratsbunker einer Kernschießmaschine (Firma Röperwerke, Gießereimaschinen GmbH, Viersen, DE) überführt und mittels Druckluft (4 bar) in das Formwerkzeug eingebracht. Die Formkörper wurden durch Begasen mit 1 ml Triethylamin (2 sec., 2 bar Druck, danach 10 sec. Spülen mit Luft) ausgehärtet.

[0109] Als Prüfkörper wurden quaderförmige Prüfriegel mit den Abmessungen 220 mm x 22,36 mm x 22,36 mm, sogenannte Georg-Fischer-Prüfriegel, hergestellt.

[0110] Zur Bestimmung der Biegefestigkeiten wurden die Prüfriegel in ein Georg-Fischer-Festigkeitsprüfgerät, ausgerüstet mit einer Drei-Punkt-Biegevorrichtung (DISA-Industrie AG, Schaffhausen, CH) eingelegt und die Kraft gemessen, welche zum Bruch der Prüfriegel führte.

[0111] Die Biegefestigkeiten wurden nach folgendem Schema gemessen:

- unmittelbar nach ihrer Herstellung
- nach 24 h Lagerung bei Raumtemperatur
- nach 24 h Lagerung bei 98 % relativer Luftfeuchtigkeit.

[0112] Ferner wurde die Beständigkeit der Prüfkörper gegen Wasserschichten getestet. Dazu wurden die Prüfriegel 10 min. nach ihrer Herstellung 3 s lang in eine Wasserschichte Miratec® DC 3 (ASK-Chemicals GmbH, Hilden, DE) getaucht und danach 30 min bei Raumtemperatur gelagert. Ein Teil der mit der Schlichte beschichteten Prüfriegel wurde nach den 30 Minuten Lagerung bei Raumtemperatur dem Festigkeitstest unterzogen. Ein weiterer Teil der Prüfriegel wurde nach den 30 Minuten Lagerung bei Raumtemperatur, 30 min lang bei 150 °C getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden auch diese Prüfriegel auf ihre Festigkeit getestet.

[0113] Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfung sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Festigkeitsprüfungen

	Nicht erfindungsgemäß					erfindungsgemäß					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11
Komponente 1	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11
Komponente 2											
Festigkeiten N/cm ²											

EP 2 249 982 B1

(fortgesetzt)

	Nicht erfindungsgemäß					erfindungsgemäß					
Sofort	145	110	115	150	110	175	180	200	175	160	135
24 Std.	460	415	410	440	440	490	500	495	470	455	440
24 Std. bei 98% rel. Luftfeuchte	300	310	315	305	215	335	350	365	345	315	245
Wasserschichte (Nasswert)	320	295	310	315	270	325	325	330	320	310	295
Wasserschichte (getrocknet)	470	455	455	480	480	510	535	530	525	500	490

[0114] Prüfriegel, bei deren Herstellung ein Bindemittelsystem verwendet wurde, welches 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat enthält, zeigen eine höhere Festigkeit. Höhere Festigkeiten werden erhalten, wenn lediglich 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat als Lösungsmittel verwendet wird. Hohe Festigkeiten werden jedoch auch erhalten, wenn das Lösungsmittel Fettsäureester enthält, welche eine mittlere Polarität aufweisen, oder auch stark polare Ester sowie Dibasic Ester oder Tetraethylorthosilikat.

Beispiel 4: Einfluss des Anteils an 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat im Lösungsmittel

[0115] Der Einfluss weiterer Lösungsmittel wurde am Beispiel von Isopropyllaurat geprüft, welches in verschiedenen Anteilen neben 2,2,9-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat eingesetzt wurde. Die Zusammensetzung der für die Herstellung der Prüfriegel verwendeten Polyolkomponente ist in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Zusammensetzung der Polyisocyanatkomponente ist in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Polyolkomponente (Gew.-%)

	A2	A12	A8	A13	A6
Phenolharz	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5
Isopropyllaurat	32	22,4	16	9,6	
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat		9,6	16	22,4	32
Silan	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabelle 5: Zusammensetzung der Polyisocyanatkomponente (Gew.-%)

	B2	B12	B8	B13	B6
Polymeres tech. 4,4' - MDI	80	80	80	80	80
Isopropyllaurat	20	14	10	6	
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat		6	10	14	20

Festigkeitsprüfung:

[0116] Analog zu Beispiel 3 wurden Prüfriegel hergestellt und deren Festigkeit getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Festigkeitsprüfungen bei Verwendung gemischter Lösungsmittel

Komponente 1	A2	A12	A8	A13	A6
Komponente 2	B2	B12	B8	B13	B6
Festigkeiten N/cm ²					
Sofort	110	190	200	200	175
24 Std.	415	450	495	485	490
24 Std. bei 98% rel. Luftfeuchte	310	360	365	340	335
Wasserschichte (Nasswert)	295	310	330	335	325

EP 2 249 982 B1

(fortgesetzt)

Wasserschlichte (getrocknet)	455	500	530	490	510
------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----

5 Ergebnisse:

[0117] Bereits ein geringer Anteil an 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat neben dem Fettsäureester bewirkt eine Erhöhung der Festigkeit der Prüfriegel.

10 **Beispiel 5: Verwendung von 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat im Gemisch mit unterschiedlich polaren Lösungsmitteln**

[0118] Analog zu Beispiel 1 wurden Georg-Fischer-Prüfriegel hergestellt. Die Zusammensetzung der Polyolkomponente ist in Tabelle 7 und die Zusammensetzung der Polyisocyanatkomponente in Tabelle 8 angegeben.

15

Tabelle 7: Zusammensetzung der Polyolkomponente (Gew.-%)

	A14	A15	A16	A17	A18	A19
Phenolharz	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5
Isopropylaurat	19,8	11	2,2	19,8	11	2,2
DBE	10	10	10			
Tetraethylorthosilikat				10	10	10
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat	2,2	11	19,8	2,2	11	19,8
Silan	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

20

25

Tabelle 8: Zusammensetzung der Polyisocyanatkomponente (Gew.-%)

	B14	B15	B16	B17	B18	B19
Phenolharz	80	80	80	80	80	80
Isopropylaurat	9	5	1	9	5	1
DBE	10	10	10			
Tetraethylorthosilikat				10	10	10
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat	1	5	9	1	5	9

30

35

40

Festigkeitsprüfung:

[0119] Analog zu Beispiel 3 wurde die Festigkeit der Prüfriegel bestimmt. Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfung sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

45

Tabelle 9: Festigkeitsprüfung

	A14	A15	A16	A17	A18	A19
	B14	B15	B16	B17	B18	B19
Festigkeiten N/cm ²						
Sofort	210	190	195	170	200	210
24 Std.	490	495	485	485	480	495
24 Std. bei 98% rel. Luftfeuchte	340	330	345	300	305	305
Wasserschlichte (Nasswert)	305	295	305	260	275	275
Wasserschlichte (getrocknet)	510	520	520	475	470	455

50

55

Ergebnis:

[0120] Werden im Bindemittelsystem neben 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat Fettsäureester sowie stark polare Lösungsmittel verwendet, wird ebenfalls eine Erhöhung der Festigkeit der Prüfriegel beobachtet.

Beispiel 6: Untersuchung der Qualmentwicklung

[0121] Analog Beispiel 3 wurden mit den in Tabelle 10 angegebenen Bindemitteln Prüfriegel hergestellt. Die Prüfriegel wurden 1 min. lang bei 650°C im Ofen gelagert. Nach der Entnahme der Prüfriegel wurde die Qualmentwicklung gegen einen dunklen Hintergrund bestimmt und subjektiv mit den Noten 10 (sehr stark) bis 1 (kaum wahrnehmbar) bewertet. Das Ergebnis ist in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Bewertung der Qualmentwicklung

Komponente 1	A2	A8	A6	A15
Komponente 2	B2	B8	B6	B15
Bewertung	10	8	5	4

[0122] Durch Verwendung 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat kann die Qualmentwicklung verringert werden.

Patentansprüche

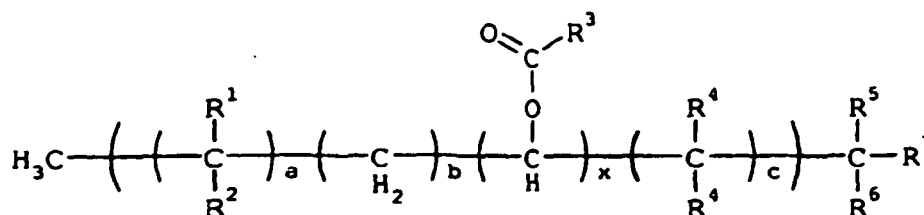
1. Formstoffmischung für die Herstellung von Formkörpern für die Gießereiindustrie, mindestens umfassend:

- einen feuerfesten Formgrundstoff; und
- ein Bindemittelsystem auf Polyurethanbasis, welches eine Polyisocyanatkomponente sowie eine Polyolkomponente umfasst,

dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittelsystem auf Polyurethanbasis einen Anteil eines Carbonsäurediesters eines verzweigten Alkandiols von zumindest 3 Gew.-%, sowie einen Anteil an aromatischem Lösungsmittel, jeweils bezogen auf das Bindemittelsystem, von weniger als 10 Gew.-% umfasst.

2. Formstoffmischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des Carbonsäurediesters eines verzweigten Alkandiols an dem Bindemittelsystem größer als 5 Gew.-% ist.

3. Formstoffmischung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Carbonsäurediester eines verzweigten Alkandiols eine Struktur der Formel



aufweist, wobei, jeweils bei jedem Auftreten unabhängig voneinander bedeutet:

R¹, R⁷ H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, CH₂OC(O)R³, OC(O)R³;

R², R⁴, R⁵, R⁶: H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇;

R³: einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 19 Kohlenwasserstoffatomen, wobei welchem auch einzelne oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Substituenten ersetzt sein können;

a, b, c: eine ganze Zahl zwischen 0 und 4;

EP 2 249 982 B1

x 0, 1 oder 2; wobei:

- zumindest einer der Reste R¹, R² und R⁴ nicht Wasserstoff ist;
- wenn R¹ und R⁷ für CH₂OC(O)R³, OC(O)R³ steht, x = 0 ist; und
- die Summe a + b + c mindestens 2 beträgt.

5

4. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Carbonsäureester eines verzweigten Alkandiols 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat ist.

10

5. Formstoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittelsystem auf Polyurethanbasis zumindest einen Fettsäureester umfasst.

6. Formstoffmischung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des zumindest einen Fettsäureesters am Bindemittelsystem auf Polyurethanbasis geringer als 90 Gew.-% gewählt ist.

15

7. Formstoffmischung nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Fettsäureester ein Methyl ester, ein Butylester und/oder ein Isopropylester ist.

8. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyolkomponente durch Kondensation einer phenolischen Komponente und einer Oxokomponente gebildet ist.

20

9. Formstoffmischung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxokomponente von einem Aldehyd gebildet ist.

25

10. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyolkomponente von einem Benzyletherharz gebildet ist.

11. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Isocyanatkomponente ein aliphatisches, aromatisches oder heterocyclisches Isocyanat mit zumindest zwei Isocyanatgruppen pro Molekül oder dessen Oligomere oder Polymere ist.

30

12. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittelsystem in einem Anteil von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des feuerfesten Formgrundstoffs, enthalten ist.

35

13. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers für die Gießereiindustrie, **gekennzeichnet durch** die Schritte:

- Bereitstellen einer Formstoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 12;
- Ausformen der Formstoffmischung zu einem Formkörper;
- Aushärten des Formkörpers **durch** Zugabe eines Aushärtungskatalysators.

40

14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Aushärtungskatalysator in gasförmiger Form zugegeben wird.

45

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aushärten im Wesentlichen bei Raumtemperatur durchgeführt wird.

16. Formkörper für die Gießereiindustrie, erhalten mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15.

50

17. Verwendung eines Formkörpers nach Anspruch 16 für den Metällguss.

Claims

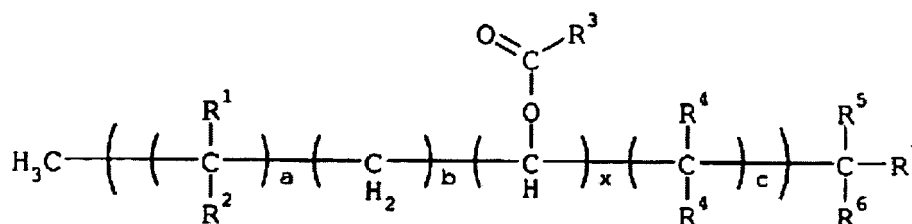
55

1. A moulding material mixture for the production of casting moulds for the foundry industry, comprising at least:
- a fire-resistant base moulding material; and
 - a polyurethane-based binder system comprising a polyisocyanate component and a polyol component,

EP 2 249 982 B1

characterized in that the polyurethane-based binder system includes a carboxylic acid diester of a branched alkane diol in a proportion of at least 3% by weight and an aromatic solvent in a proportion of less than 10% by weight, relative to the binder system in each case.

- 5 2. The moulding material mixture according to claim 1, **characterized in that** carboxylic acid diester of a branched alkane diol is present in the binder system in a proportion greater than 5% by weight.
- 10 3. The moulding material mixture according to claim 1 or 2, **characterized in that** the carboxylic acid diester of a branched alkane diol has a structure of the formula



wherein, each independent from each other and wherever they occur mean:

R¹, R⁷: H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, CH₂OC(O)R³, OC(O)R³;

R², R⁴, R⁵, R⁶: H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇;

R³: a saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon radical having 1 to 19 hydrocarbon atoms, in which also one or more hydrogen atoms may be replaced by other substituents;

a, b, c: an integer between 0 and 4;

x 0, 1 or 2; wherein:

- at least one of the radicals R¹, R² and R⁴ is not hydrogen;
- if R¹ and R⁷ represent CH₂OC(O)R³, OC(O)R³, x = 0; and
- the sum of a + b + c is at least 2.

- 35 4. The moulding material mixture according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the branched carboxylic acid diester of a branched alkane diol is 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate.
- 40 5. The moulding material mixture according to claims 1 to 4, **characterized in that** the polyurethane-based binder system comprises at least one fatty acid ester.
- 45 6. The moulding material mixture according to claim 4, **characterized in that** the portion of the at least one fatty acid ester in the polyurethane-based binder system is selected to be less than 90% by weight.
- 50 7. The moulding material mixture according to claim 5 or 6, **characterized in that** the fatty acid ester is a methyl ester, a butyl ester and/or an isopropyl ester.
- 55 8. The moulding material mixture according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the polyol component is formed by condensing a phenolic component and an oxo-component.
9. The moulding material mixture according to claim 8, **characterized in that** the oxo-component is formed by an aldehyde.
10. The moulding material mixture according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the polyol component is formed by a benzyl ether resin.
11. The moulding material mixture according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the isocyanate component is an aliphatic, aromatic or heterocyclic isocyanate having at least two isocyanate groups per molecule, or oligomers or polymers thereof.

12. The moulding material mixture according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the binder system is present in a proportion of 0.5 to 10% by weight relative to the weight of the fire-resistant base moulding material.

5 13. A method for producing a casting mould for the foundry industry, **characterized by** the following steps:

- Providing a moulding material mixture as described in any of claims 1 to 12;
- Forming the moulding material mixture to produce a casting mould;
- Curing the casting mould by adding a curing catalyst.

10

14. The method according to claim 13, **characterized** that the curing catalyst is added in gaseous form.

15. The method according to one of claims 13 or 14, **characterized** that curing is carried out essentially at room temperature.

15

16. A casting mould for the foundry industry, obtained by a method according to one of claims 13 to 15.

17. Use of a casting mould according to claim 16 for casting metal.

20

Revendications

1. Mélange de matières moulables pour la fabrication de corps moulés destinés au domaine de la fonderie, comprenant au moins :

25

- une matière moulable de base aux propriétés réfractaires ; et
- un système de liants à base de polyuréthane, comprenant un composant polyisocyanate ainsi que qu'un composant polyol,

30

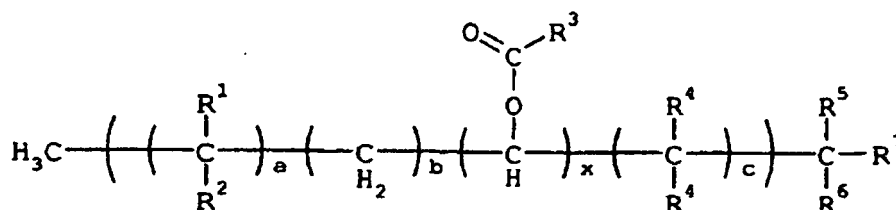
caractérisé en ce que ledit système de liants à base de polyuréthane comprend une proportion d'au moins 3 % en poids d'un diester d'acide carboxylique d'un alkandiol ramifié ainsi qu'une proportion inférieure à 10 % en poids d'un solvant aromatique, toujours par rapport audit système de liants.

2. Mélange de matières moulables selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la proportion dudit diester d'acide carboxylique d'un alkandiol ramifié est supérieure à 5 % en poids.

35

3. Mélange de matières moulables selon les revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ledit diester d'acide carboxylique d'un alkandiol ramifié présente une structure de la formule

40



45

50

dans laquelle signifient, indépendamment l'un de l'autre, à chaque incidence :

R¹, R⁷: H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, CH₂OC(O)R³, OC(O)R³;

R², R⁴, R⁵, R⁶: H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇;

R³: un radical hydrocarboné saturé, insaturé ou aromatique, avec 1 à 19 atomes d'hydrocarbure, chez lequel un ou plusieurs atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par d'autre substituants ;

55

a, b, c : un nombre entier entre 0 et 4 ;

x 0, 1 ou 2 ;

EP 2 249 982 B1

- au moins un des radicaux R¹, R² et R⁴ n'étant pas de l'hydrogène ;
- x étant = 0 si R¹ et R⁷ représentent CH₂OC(O)R³, OC(O)R³; et
- la somme a + b + c étant supérieure ou égale à 2.

- 5 4. Mélange de matières moulables selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit diester d'acide carboxylique d'un alkandiol ramifié est le diisobutyrate de 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol.
- 10 5. Mélange de matières moulables selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** ledit système de liants à base de polyuréthane comprend au moins un ester d'acide gras.
- 15 6. Mélange de matières moulables selon la revendication 4, **caractérisé en ce que**, au sein dudit système de liants à base de polyuréthane, la proportion de l'au moins un ester d'acide gras est inférieure à 90 % en poids.
7. Mélange de matières moulables selon les revendications 5 ou 6, **caractérisé en ce que** ledit ester d'acide gras est un ester de méthyle, un ester de butyle et/ou un ester d'isopropyle.
8. Mélange de matières moulables selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le composant polyol est formé par réaction de condensation entre un composant phénolique et un composant oxo.
- 20 9. Mélange de matières moulables selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** ledit composant oxo est formé par un aldéhyde.
- 25 10. Mélange de matières moulables selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le composant polyol est une résine d'éther de benzyle.
- 30 11. Mélange de matières moulables selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le composant isocyanate est un isocyanate aliphatique, aromatique ou hétérocyclique ayant par molécule au moins deux groupes isocyanate, ou ses oligomères ou polymères.
- 35 12. Mélange de matières moulables selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** contient ledit système de liants dans une proportion comprise entre 0,5 et 10 % en poids, par rapport au poids de ladite matière moulable de base aux propriétés réfractaires.
- 40 13. Procédé de fabrication d'un corps moulé destiné au domaine de la fonderie, **caractérisé par** les étapes :
 - mise à disposition d'un mélange de matières moulables selon l'une des revendications 1 à 12 ;
 - moulage dudit mélange de matières moulables, de façon à obtenir un corps moulé ;
 - durcissement dudit corps moulé par ajout d'un catalyseur de durcissement.
- 45 14. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** ledit catalyseur de durcissement est ajouté sous forme gazeuse.
- 50 15. Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, **caractérisé en ce que** ledit durcissement est réalisé essentiellement à température ambiante.
- 55 16. Corps moulé destiné au domaine de la fonderie, obtenu par un procédé selon l'une des revendications 13 à 15.
17. Utilisation d'un corps moulé selon la revendication 16 pour la coulée de métaux.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 3409579 A [0008]
- US 3676392 A [0009]
- EP 0261775 B1 [0010]
- EP 0695594 A2 [0011]
- EP 0766388 A1 [0012]
- US 4268425 A [0013] [0083]
- US 4540724 A [0014]
- WO 9819899 A [0015]
- EP 0771599 A [0018]
- EP 1137500 B1 [0019]
- US 4311631 A [0020]
- US 6509392 B1 [0020]
- US 2004176491 A1 [0020]
- EP 0177871 B [0057]
- EP 1137500 A [0057] [0080] [0083]
- EP 0295262 B [0080]
- EP 0182809 B [0083]
- WO 9503903 A [0083]