

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **201991545** (13) **A1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
2019.12.30

(22) Дата подачи заявки  
2017.12.21

(51) Int. Cl. *C08G 8/24* (2006.01)  
*C08G 18/54* (2006.01)  
*C08G 18/76* (2006.01)  
*B22C 1/22* (2006.01)  
*B22C 1/16* (2006.01)

---

**(54) ФЕНОЛЬНАЯ СМОЛА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КОМПОНЕНТЕ-ФЕНОЛЬНОЙ СМОЛЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

---

(31) 10 2016 125 624.2

(32) 2016.12.23

(33) DE

(86) PCT/EP2017/084267

(87) WO 2018/115382 2018.06.28

(71) Заявитель:

**ХЮТТЕНЕС-АЛЬБЕРТУС  
ХЕМИШЕ ВЕРКЕ ГЕЗЕЛЛЬШАФТ  
МИТ БЕШРЕНКТЕР ХАФТУНГ (DE)**

(72) Изобретатель:

**Ладегурди Жерар, Нич Урсула,  
Йенрих Клаус (DE)**

(74) Представитель:

**Медведев В.Н. (RU)**

(57) Данное изобретение относится к фенольной смоле для применения в компоненте-фенольной смоле двухкомпонентной системы связующих веществ для полиуретанового Cold-Vox-процесса, к двухкомпонентной системе связующих веществ для применения в полиуретановом Cold-Vox-процессе, к формовочной смеси, отверждаемой при контакте с третичным амином, к применению соответствующей фенольной смолы, к соответствующему компоненту фенолу, к соответствующей двухкомпонентной системе связующих веществ или к соответствующей формовочной смеси. Кроме того, данное изобретение относится к изделию из группы, состоящей из питателей, литейных форм и литейных стержней, которые получают из соответствующей формовочной смеси, к способу получения фенольной смолы и к способу получения изделий из группы, состоящей из питателей, литейных форм и литейных стержней.

**A1**

**201991545**

**201991545**

**A1**

**ФЕНОЛЬНАЯ СМОЛА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КОМПОНЕНТЕ-ФЕНОЛЬНОЙ СМОЛЕ  
ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

Данное изобретение относится к фенольной смоле для применения в компоненте-фенольной смоле двухкомпонентной системы связующих веществ для полиуретанового Cold-Vox-процесса, к двухкомпонентной системе связующих веществ для применения в полиуретановом Cold-Vox-процессе, к формовочной смеси для отверждения посредством контакта с третичным амином, к применению соответствующей фенольной смолы, соответствующего фенольного компонента, соответствующей двухкомпонентной системы связующих веществ или соответствующей формовочной смеси. Данное изобретение относится также к изделию из группы, состоящей из питателей, литейных форм и литейных стержней, которые получают из соответствующей формовочной смеси, к способу получения фенольной смолы и к способу получения изделия из группы, состоящей из питателей, литейных форм и литейных стержней.

При получении питателей, литейных форм и литейных стержней часто для связывания формовочных исходных веществ применяют образующие полиуретаны двухкомпонентные системы связующих веществ холодного отверждения. Данные системы связующих веществ состоят из двух компонентов: растворенной в растворителе фенольной смолы с по меньшей мере одной ОН-группой в молекуле (компонент-фенольная смола) и растворенного в растворителе или не содержащего растворителя изоцианата с по меньшей мере двумя изоцианатными группами в молекуле (компонент-изоцианат). Оба компонента, которые к содержащей основные формовочные вещества формовочной смеси добавляют отдельно, реагируют в формовуемой формовочной смеси в ходе реакции присоединения с образованием отвержденного полиуретанового связующего вещества. При этом отверждение происходит в присутствии основного катализатора, предпочтительно в форме третичного амина, который после формования формовочной смеси подается с несущим газом в устройство для формования.

Компонент-фенольная смола представляет собой растворенную в

растворителе фенольную смолу, то есть продукт конденсации одного или нескольких фенолов (необязательно замещенных) с одним или несколькими альдегидами (в частности формальдегидом). По причине высокой вязкости фенольной смолы необходимо, чтобы фенольная смола компонента-фенольной смолы была растворена в растворителе, так как иначе невозможна дальнейшая переработка. В частности при этом гомогенное смешивание компонента-фенольной смолы с компонентом-изоцианатом и основными формовочными веществами невозможно или возможно лишь со значительными дополнительными затратами. Кроме того, при растворении фенольной смолы снижается реакционная способность по отношению к компоненту-изоцианату, поэтому реакция не начинается до добавления катализатора. Соответственно, компонент-фенольная смола обычно находится в форме раствора с концентрацией фенольной смолы в области от 40% до 60%, по отношению ко всей массе компонента-фенольной смолы.

В качестве компонента-изоцианата применяют изоцианат (чаще всего полиизоцианат) с по меньшей мере двумя изоцианатными группами в молекуле в нерастворенной форме или растворенный в растворителе. Предпочтительными являются ароматические изоцианаты (чаще всего полиизоцианаты). В случае если компонент-изоцианат находится в форме раствора, концентрация изоцианата в основном составляет более 70%, по отношению ко всей массе компонента-изоцианата.

Для получения питателей, литейных стержней и литейных форм в полиуретановом Cold-Vox-процессе (также обозначается как «уретановый Cold-Vox-процесс») сначала получают формовочную смесь таким образом, что мелкодисперсные основные формовочные вещества смешивают с обоими компонентами описанной выше двухкомпонентной системы связующих веществ. При этом количественное соотношение двух компонентов двухкомпонентной системы связующих веществ предпочтительно определяют таким образом, чтобы по отношению к количеству OH-группы получилось почти стехиометрическое соотношение или избыток NCO-групп. В то же время двухкомпонентные системы связующих веществ имеют обычно избыток NCO-групп до 20%, по отношению к количеству OH-групп. Общее количество связующего вещества (включая имеющиеся в

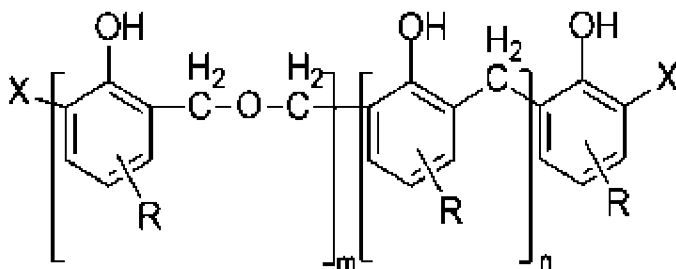
компонентах связующего вещества растворители и добавки) в случае литейных стержней и литейных форм обычно находится в интервале примерно от 1% до 2% по отношению к применяемой массе основных формовочных веществ, а также в случае питателей находится в интервале примерно от 5% до 18% по отношению к остальным компонентам питающей массы.

Затем формовочную смесь формуют. Затем при кратковременной обработке газом, содержащим третичный амин в качестве катализатора, происходит отверждение формованной формовочной смеси. Требуемое количество катализатора в форме третичного амина находится в интервале от 0,035% до 0,11%, по отношению к применяемой массе основных формовочных веществ. По отношению к массе связующего вещества требуемое количество катализатора в форме третичного амина обычно составляет от 3% до 15%, в зависимости от применяемого третичного амина. Затем питатель, литейный стержень или литейную форму извлекают из устройства для формования и применяют для литья металла, например, при литье двигателей.

Двухкомпонентные системы связующих веществ холодного отверждения с образованием полиуретанов как описано выше также применяют в полиуретановом No-Bake-способе. В этом случае происходит отверждение под действием жидкого катализатора в форме раствора третичного амина, который добавляют к формовочной смеси.

В WO 2016/165916 A1 описана композиция фенольной смолы для применения в полиуретановом Cold-Vox- и/или No-Bake-способе. Описанная композиция фенольной смолы включает орто-конденсированный фенольный резол с этерефицированными и/или свободными метилольными группами, свободный формальдегид, один или несколько продуктов реакций формальдегида с одним или несколькими C-H-кислотными исходными соединениями и другие компоненты. Описанный в данном документе орто-конденсированный фенольный резол имеет приведенную ниже формулу, при этом резол получают конденсацией единственного фенола, поэтому все радикалы R одинаковые. R в приведенной ниже формуле представляет собой водород или заместитель в мета- или пара-положениях по отношению

к фенольной гидроксильной группе.



Двухкомпонентная система связующих веществ для применения в полиуретановом Cold-Box-способе описана, например, в US 3409579, US 4546124, DE 102004057671, EP 0771599, EP 1057554 и DE 102010051567.

При выборе растворителя для фенольной смолы и, при необходимости, для компонента-изоцианата обращают внимание на то, чтобы растворитель в значимом количестве не принимал участие в реакции между изоцианатом и фенольной смолой в присутствии катализатора, однако растворитель может влиять на данную реакцию. Одной из проблем является в частности то обстоятельство, что оба компонента связующего вещества – фенольная смола и изоцианат имеют сильно различающуюся полярность. Эта разница в полярности между изоцианатом и фенольной смолой ограничивает количество применяемых растворителей теми из них, которые совместимы с обоими компонентами связующего вещества. Такая совместимость необходима, чтобы достичь полного преобразования и отверждения системы связующих веществ. Полярные растворители протонного или апротонного типа обычно являются хорошими растворителями для фенольной смолы, однако мало пригодны для изоцианата. Ароматические растворители, в свою очередь, совместимы с изоцианатами, но мало пригодны для фенольных смол. Кроме того, ароматические растворители имеют недостаток, выделяя после литья вредные вещества, такие как бензол, ксилол или толуол.

Поэтому обычно на практике применяют смеси полярных и содержащих ароматические соединения неполярных растворителей, определенных для каждой системы связующих веществ (фенольная смола и изоцианат). При этом отдельные компоненты смеси растворителей не должны иметь слишком низкую температуру

кипения, чтобы растворитель, в частности при переработке с теплым песком, не испарялся слишком быстро, тем самым снижая текучесть и уплотняемость песка.

В качестве неполярных, содержащих ароматические вещества растворителей до сих пор предпочтительно применяли смеси высококипящих ароматических углеводородов, то есть смеси ароматических углеводородов с температурой кипения выше 150°C при нормальном давлении. В качестве полярных растворителей применяют среди прочего определенные достаточно высококипящие сложные эфиры, такие как, например, смесь из диметиладипата, диметилсукцината и диметилглутарата, которая известна под торговым названием DBE (эфир двухосновной кислоты).

По экономическим и экологическим причинам предпочтительно уменьшать или избегать образующихся при литье выбросов органических растворителей. Выбросы при литье, а также испарения и выделение газов перед литьем представляют собой существенную нагрузку на рабочие места, которая, как правило, не может быть удалена с помощью защитных мер, таких как вытяжные колпаки или тому подобное.

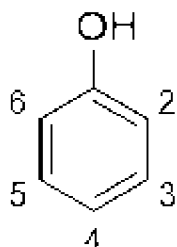
В DE 1999125115 A1 предлагают применение алкилсиликатов. Это, в частности, позволяет значительно сократить вредные выбросы после литья. Однако по причине низкой полярности алкилсиликатов до сих пор не было возможным полностью отказаться от добавки полярных органических растворителей, так как до сих пор применяемые фенольные смолы не имеют достаточной смешиваемости с алкилсиликатами.

Поэтому задача данного изобретения состоит в нахождении фенольной смолы для применения в компоненте-фенольной смоле двухкомпонентной системы связующих веществ для полиуретанового Cold-Vox-процесса, которая имеет улучшенную смешиваемость или растворимость в неполярном растворителе, в частности в алкилсиликатах, при этом не будет оказано негативного влияния на прочие свойства фенольной смолы, полученной из нее двухкомпонентной системы связующих веществ или формовочной смеси или изделий, полученных из такой двухкомпонентной системы

связующих веществ.

Данную задачу решают с помощью фенольной смолы для применения в компоненте-фенольной смоле двухкомпонентной системы связующих веществ для полиуретанового Cold-Vox-способа, при этом фенольная смола включает:

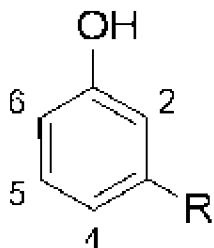
(а) резол со следующими структурными элементами:



(a1) ,

при этом в одном, двух или трех положениях 2, 4 и 6 вместо связи с водородом находится связь с другими структурными элементами резола,

(а2) один или несколько структурных элементов с формулой (A2)

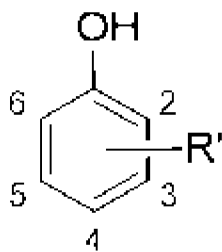


(A2) ,

при этом заместитель R представляет собой (а2-i) замещенный или незамещенный, (а2-ii) алифатический, (а2-iii) разветвленный или неразветвленный, (а2-iv) насыщенный или ненасыщенный радикал с общим количеством от 1 до 35 С-атомов, включая любые заместители, и

при этом в одном, двух или трех положениях 2, 4 и 6 вместо связи с водородом находятся связи с другими структурными элементами резола,

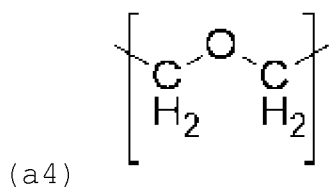
(а3) один или несколько структурных элементов формулы (A3) ,



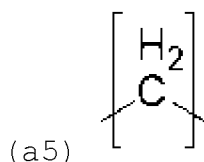
(A3)

при этом заместитель  $R'$  находится в положении 2 или 4, и представляет собой (a3-i) замещенный или незамещенный, (a3-ii) алифатический, (a3-iii) разветвленный или неразветвленный, (a3-iv) насыщенный или ненасыщенный радикал с общим количеством от 1 до 15 C-атомов, включая любые заместители, и

при этом в одном, двух или трех оставшихся положениях 2, 4 и 6 вместо связи с водородом находятся связи с другими структурными элементами резолы,



как звено, соединяющее два фенольных кольца,



как звено, соединяющее два фенольных кольца.

Неожиданно было обнаружено, что фенольные смолы по изобретению имеют очень высокую смешиваемость или, соответственно, растворимость в неполярных растворителях. При применении фенольной смолы по изобретению в компоненте-фенольной смоле двухкомпонентной системы связующих веществ для полиуретанового Cold-Box-процесса теперь можно полностью отказаться от органических полярных растворителей. Фенольная смола по изобретению в смеси, необходимой для получения компонента-фенольной смолы двухкомпонентной системы связующих веществ для полиуретанового Cold-Box-процесса, очень хорошо смешивается с алкилсиликатами, такими как тетраэтилсиликат, не вызывая помутнения раствора.

Поэтому с помощью применения фенольной смолы по изобретению



можно сократить или исключить выбросы ароматических растворителей.

Кроме того, неожиданно оказалось, что также можно применять для растворения фенольной смолы неполярные растворители, которые одновременно являются хорошими растворителями для изоцианатов (в частности полиизоцианатов). Таким образом, можно отказаться от применения смесей растворителей из полярных и неполярных растворителей.

Согласно данному изобретению предпочтительной является фенольная смола, у которой в резоле компонента (а) молярное соотношение структурных элементов

$a_1$  к  $a_2$  находится в области от 10:1 до 99:1, предпочтительно от 15:1 до 50:1,

и/или

$a_1$  к  $a_3$  находится в области от 1:1 до 10:1, предпочтительно в области от 1,5:1 до 3,5:1

и/или

$a_2$  к  $a_3$  находится в области от 5:1 до 30:1, предпочтительно от 10:1 до 20:1

и/или

$a_4$  к  $a_5$  находится в области от 90:10 до 10:90.

Кроме того, предпочтительной является фенольная смола по изобретению, у которой доля резолы компонента (а) находится в области от 30 до 75 масс.% по отношению к всей массе фенольной смолы. Например, в фенольной смоле по изобретению могут находиться другие резола или новолаки наряду с резолом по изобретению или фенольная смола по изобретению может содержать долю свободных мономеров.

Также предпочтительно фенольная смола по изобретению включает

(b) свободные ароматические мономеры, предпочтительно в количестве от 0 до 20 масс.%, предпочтительно от 0 до 10 масс.% и особенно предпочтительно от 0 до 1,9 масс.% по отношению ко всей массе фенольной смолы

и/или

(c) формальдегид, предпочтительно в количестве от 0 до 1,0

масс.%, предпочтительно от 0,0 до 0,2 масс.%, особенно предпочтительно от 0,0 до 0,02 масс.% по отношению ко всей массе фенольной смолы

и/или

(d) другие резолаы или новолаки, предпочтительно в количестве в области от 0 до 50 масс.% по отношению ко всей массе фенольной смолы.

Также согласно данному изобретению предпочтительной является фенольная смола, в которой заместитель R структурных элементов формулы (A2) представляет собой радикал с от 5 до 15 C-атомами.

Согласно данному изобретению предпочтительной является фенольная смола,

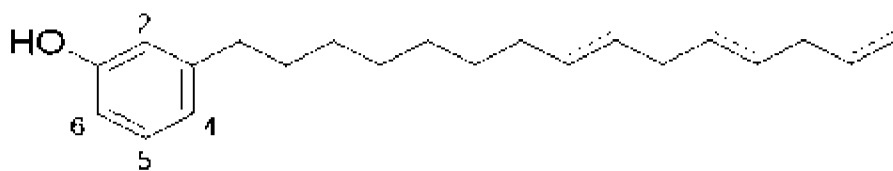
у которой в одном или в по меньшей мере одном структурном элементе формулы (A2) заместитель R представляет собой (a2-i) незамещенный, (a2-ii) алифатический, (a2-iii) неразветвленный радикал с общим количеством от 1 до 35 C-атомов, предпочтительно с общим количеством от 5 до 15 C-атомов,

и/или

у которой в одном или в по меньшей мере одном структурном элементе формулы (A2) заместитель R (a2-iv) имеет одну или несколько ненасыщенных связей, предпочтительно имеет одну, две или три ненасыщенных связи.

При этом предпочтительной является фенольная смола по изобретению, в которой в одном или по меньшей мере одном структурном элементе формулы (A2) заместитель R является (a2-i) незамещенным, (a2-ii) алифатическим, (a2-iii) неразветвленным радикалом с общим количеством 15 C-атомов, который (a2-iv) имеет три ненасыщенные связи, при этом двойные связи предпочтительно расположены в положениях 8, 11 и 14.

Согласно данному изобретению особенно предпочтительно, чтобы структурные элементы формулы (A2) представляли собой один или несколько структурных элементов формулы (A2-A):

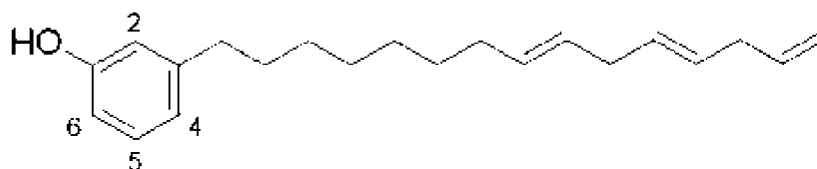


(A2-A),

при этом одна, две, или все обозначенные пунктиром связи являются двойными связями.

Кроме того, согласно данному изобретению предпочтительно, чтобы в резоле по изобретению структурные элементы (a2) состояли из различных структурных элементов формулы (A2-A), при этом одна, две, или все указанные пунктиром связи являются двойными связями.

Согласно данному изобретению особенно предпочтительно, чтобы один или несколько структурных элементов формулы (A2) представляли собой структурный элемент формулы (A2-B):



(A2-B).

Эти предпочтительные фенолы по изобретению отличаются особенно хорошей растворимостью в неполярных растворителях. Неожиданно, растворы имеют особенно низкую вязкость даже при небольшой добавке растворителя.

Также согласно данному изобретению предпочтительной является фенольная смола, у которой заместитель R' структурных элементов формулы (A3) представляет собой радикал с от 1 до 9 C-атомами.

Согласно данному изобретению предпочтительной является фенольная смола,

у которой в одном или по меньшей мере в одном структурном элементе формулы (A3) заместитель R' расположен в орто-положении по отношению к фенольной OH

и/или

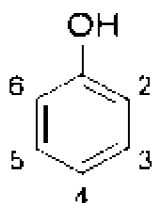
у которой в одном или по меньшей мере в одном структурном элементе формулы (A3) заместитель R' представляет собой (a3-i) незамещенный, (a3-iii) разветвленный или неразветвленный, (a3-

iv) насыщенный алкильный радикал, с предпочтительно от 1 до 9 C-атомами, предпочтительно с 1, 4, 8 или 9 C-атомами.

Согласно данному изобретению предпочтительной является фенольная смола, у которой в одном или по меньшей мере в одном структурном элементе формулы (A3) заместитель R' расположен в орто-положении по отношению к фенольной OH и заместитель R' представляет собой метиловую группу.

Согласно данному изобретению наиболее предпочтительной является фенольная смола для применения в компоненте-фенольной смоле двухкомпонентной-системы связующих веществ для полиуретанового Cold-Vox-процесса, при этом фенольная смола включает:

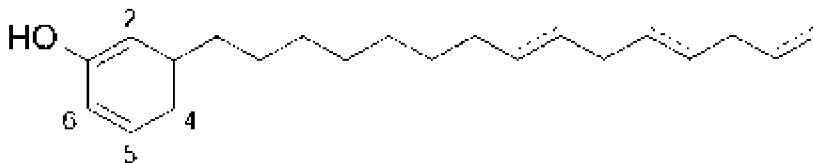
(a) резол со следующими структурными элементами:



(a1) ,

при этом в одном, двух или трех положениях 2, 4 и 6 вместо связи с водородом находятся связи с другими структурными элементами резола,

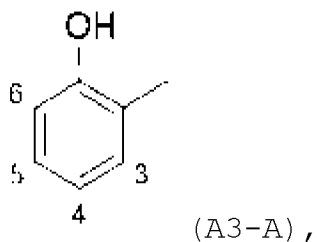
(a2) один или несколько структурных элементов формулы (A2-A)



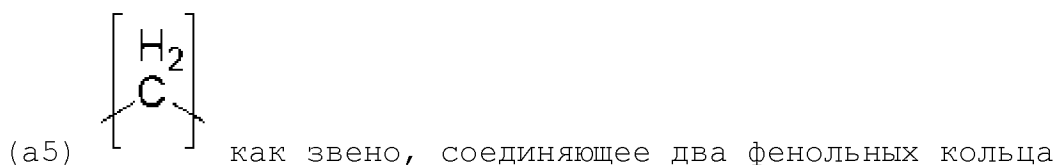
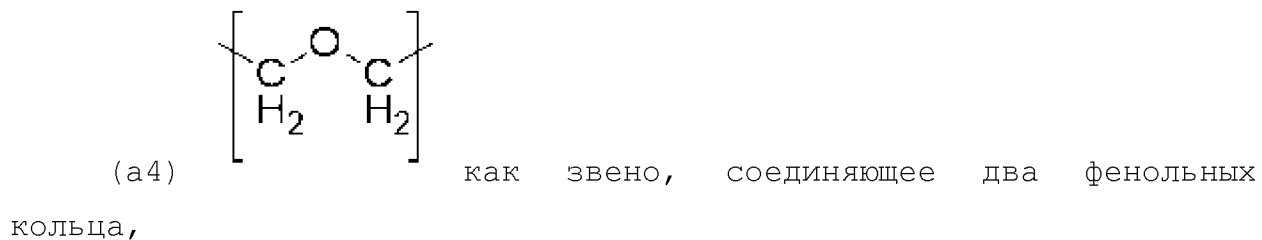
(A2-A) ,

при этом одна, две, или все указанные пунктиром связи представляют собой двойные связи, и при этом в одном, двух или трех положениях 2, 4 и 6 вместо связей с водородом находятся связи с другими структурными элементами резола,

(a3) один или несколько структурных элементов формулы (A3-A)

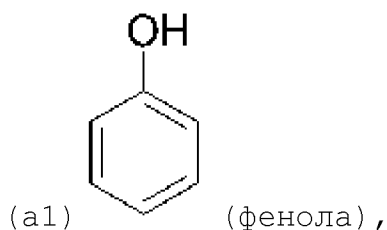


при этом в одном, двух или трех оставшихся положениях 2, 4 и 6 вместо связей с водородом находятся связи с другими структурными элементами резолы,

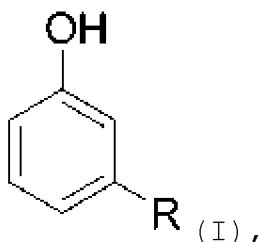


Согласно данному изобретению наиболее предпочтительной является фенольная смола для применения в компоненте-фенольной смоле двухкомпонентной системы связующих веществ для полиуретанового Cold-Box-процесса, при этом фенольная смола включает:

(a) резол, полученный поликонденсацией:



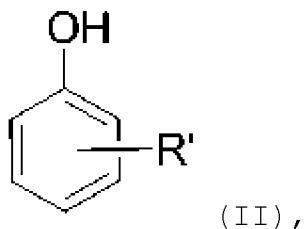
(a2) одно или несколько соединений формулы (I)



при этом заместитель R представляет собой (a2-i) замещенный или незамещенный, (a2-ii) алифатический, (a2-iii) разветвленный

или неразветвленный, (a2-iv) насыщенный или ненасыщенный радикал с общим количеством от 1 до 35 С-атомов, включая любые заместители, и

(a3) одно или несколько соединений формулы (II)



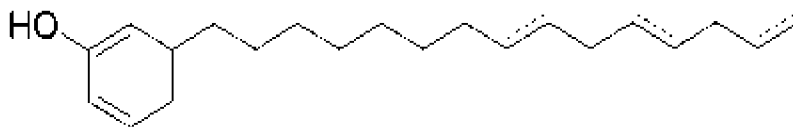
при этом заместитель R' находится в положении 2 или 4 и представляет собой (a3-i) замещенный или незамещенный, (a3-ii) алифатический, (a3-iii) разветвленный или неразветвленный, (a3-iv) насыщенный или ненасыщенный радикал с общим количеством от 1 до 15 С-атомов, включая любые заместители, и

формальдегид.

Согласно данному изобретению предпочтительно поликонденсация фенолов с формальдегидом происходит в слабо кислой среде с применением пригодных металлических катализаторов металлов. Пригодными металлическими катализаторами являются соли двухвалентных ионов металлов, таких как Mn, Zn, Cd, Mg, Co, Ni, Fe, Pb, Ca и Ba. Предпочтительным является ацетат цинка, который обычно применяют в виде дигидрата ацетата цинка. Применяемое количество не является критичным. Обычно количество дигидрата ацетата цинка составляет от 0,02 до 0,3 масс.%, предпочтительно от 0,02 до 0,2 масс.%, по отношению к всему количеству фенола и формальдегида.

Обозначенные выше как предпочтительные варианты осуществления радикалов R и R' структурных элементов с формулами (A2) и (A3) относятся также соответственно к соединениям (I) и (II).

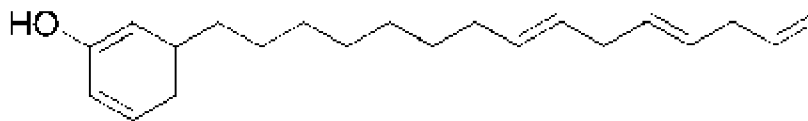
Особенно предпочтительно в случае соединения с формулой (I) речь идет о соединении с формулой (I-A)



(I-A),

при этом одна, две или все показанные пунктиром связи представляют собой двойные связи.

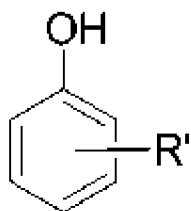
Наиболее предпочтительно в случае соединения с формулой (I) речь идет о соединении с формулой (I-B)



(I-B).

Наиболее предпочтительно в случае соединения с формулой (I) речь идет о карданоле.

Особенно предпочтительно в случае соединения формулы (II) речь идет о соединении с формулой (II-A)



(II-A),

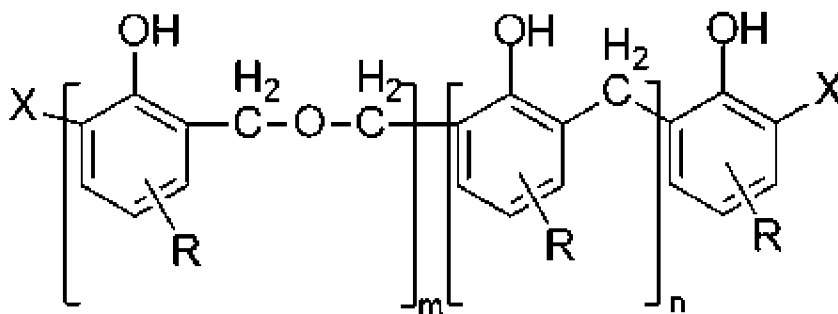
при этом в одном или по меньшей мере в одном структурном элементе формулы (II-A) заместитель R' расположен в орто-положении по отношению к фенольной OH

и/или

при этом в одном или по меньшей мере в одном структурном элементе формулы (II-A) заместитель R' представляет собой (a3-i) незамещенный, (a3-iii) разветвленный или неразветвленный, (a3-iv) насыщенный алкильный радикал, с предпочтительно от 1 до 9 C-атомами, предпочтительно с 1, 4, 8 или 9 C-атомами.

Наиболее предпочтительно в случае соединения формулы (II) речь идет об орто-крезоле.

С учетом раскрытия документа W02016/165916 A1 следует отметить, что соединение с формулой, представленной ниже



в которой независимо друг от друга R представляет собой водород или заместитель в мета- или пара-положении по отношению к фенольной гидроксильной группе, такой как, например, метил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, октил, нонил, пентадеценил, пентадекадиенил и пентадекатриенил, и сумма m и n составляет по меньшей мере 2 и соотношение m/n составляет по меньшей мере 1, а X представляет собой водород,  $\text{CH}_2\text{OH}$  или этерифицированную метилольную группу, не соответствует данному изобретению.

В другом аспекте данное изобретение относится к компоненту-фенольной смоле для применения в качестве компонента двухкомпонентной системы связующих веществ для полиуретанового Cold-Vox-процесса, включающему

- фенольную смолу по изобретению,
- а также
- растворитель для фенольной смолы.

Согласно данному изобретению предпочтительным является компонент-фенольная смола, у которого растворитель выбирают из группы, состоящей из алкилсиликатов, олигомеров алкилсиликатов, полимеров алкилсиликатов,  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{13}$ -алкилбензолов, изопарафинов, ароматических углеводородов, алифатических углеводородов и смесей, включающих по меньшей мере одно из указанных соединений, и/или

в котором растворитель выбирают таким образом, что фенольная смола при  $25^\circ\text{C}$  с растворителем в массовом соотношении фенольной смолы и растворителя от 7:3 до 3:7, предпочтительно от 6:4 до 4:6, особенно предпочтительно от 5,5:4,5 до 4,5:5,5 смешивается и образует гомогенный раствор.

Ниже приведены - начиная с предпочтительного тетраэтил (орто) силиката - ряд особенно предпочтительных алкилсиликатов, алкилсиликатных олигомеров, алкилсиликатных полимеров:

тетраалкилсиликаты: тетраэтил (орто) силикат; тетра-н-пропилсиликат; тетрабутилглицольсиликат

триалкилсиликаты: триэтилсиликат; триалкилсиликаты (в частности триэтилсиликат) с арильной функциональностью у



четвертого атома кислорода ( $\text{Si-O-Ar}$ ;  $\text{Ar}$ =арильный радикал)

диалкилсиликаты: диэтилсиликат; диалкилсиликаты с арильной функциональностью у третьего и/или четвертого атома кислорода ( $\text{Si-O-Ar}$ )

моноалкилсиликаты: моноэтилсиликат; моноалкилсиликаты с арильной функциональностью у второго и/или третьего и/или четвертого атома кислорода ( $\text{Si-O-Ar}$ )

замещенные силикаты:

(а) арил- или алкилалкоксисиланы, то есть соединения типа  $\text{R}_1\text{n}=1-3\text{Si}(\text{OR}_2)\text{m}=4-\text{n}$ , где  $\text{R}_1$ =алкильный или арильный радикал и  $\text{R}_2$ =алкильный радикал; например, диметилдиметоксисилан ( $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ;  $\text{n}=2$ ;  $\text{R}_2=\text{CH}_3$ ;  $\text{m}=4-\text{n}=2$ );

(б) органофункциональные силаны, то есть соединения типа  $\text{R}_1\text{n}=1-3\text{Si}(\text{OR}_2)\text{m}=4-\text{n}$ , где  $\text{R}_1$  - функциональные группы, такие как 3-аминопропил или 3-уреидоопропил или 3-глицидилоксипропил и  $\text{R}_2$  - алкильный радикал; например, 3-аминопропилтриэтоксисилан, 3-уреидопропилтриэтоксисилан или 3-глицидилоксипропилтриметоксисилан,

этилполисиликаты: этиловый сложный эфир поликремниевой кислоты или олигокремниевой кислоты, смеси этиловых сложных эфиров различных поликремниевых кислот или олигокремниевых кислот, предпочтительно с содержанием  $\text{SiO}_2$  более 35 масс.%, предпочтительно более 39 масс.%, особенно предпочтительно в области от 40 до 42 масс.% ( $\text{SiO}_2$ -содержание можно определять согласно AN-SAA 0851).

В частности этиловый сложный эфир поликремниевой кислоты или олигокремниевой кислоты и их смеси отличаются высокой температурой вспышки. Растворители с высокой температурой вспышки являются предпочтительными, так как это может повысить безопасность труда.

Наряду или альтернативно к упомянутым выше неполярным растворителям можно в качестве растворителей применять также соединения, которые выбирают из группы, состоящей из

- алкиловых сложных эфиров жирных кислот, предпочтительно метиловых сложных эфиров жирных кислот, предпочтительно метиловых сложных эфиров растительных масел, предпочтительно

метилового сложного эфира рапсового масла,

- сложных эфиров таллового масла
- алкиленкарбонатов, предпочтительно пропиленкарбоната,
- циклоалканов
- циклических формалей

и

- сложных эфиров  $C_2$ - $C_6$ -дикарбоновых кислот например, 1,2-этановой дикислоты (оксалево́й кислоты,  $C_2$ -дикарбоновой кислоты), 1,3-пропановой дикислоты (мало́новой кислоты,  $C_3$ -дикарбоновой кислоты), 1,4-бутановой дикислоты (янтарной кислоты,  $C_4$ -дикарбоновой кислоты), 1,5 пентановой дикислоты (глутаровой кислоты,  $C_5$  дикарбоновой кислоты) или 1,6-гексановой дикислоты (адипиновой кислоты,  $C_6$ -дикарбоновой кислоты), диалкиловые сложные эфиры  $C_4$ - $C_6$ -дикарбоновых кислот являются особенно предпочтительными, в частности диметиловые сложные эфиры  $C_4$ - $C_6$ -дикарбоновых кислот, (такие смеси известны специалистам как так называемые «двухосновные сложные эфиры» или «DBE»).

Также согласно данному изобретению предпочтительным является компонент-фенольная смола, при этом растворитель находится в количестве в области от 30 до 70 масс.%, предпочтительно в области от 40 до 60 масс.%, особенно предпочтительно в области от 45 до 55 масс.%, по отношению к всему количеству компонента-фенольной смолы.

По причине хорошей растворимости фенольной смолы по изобретению в неполярных растворителях компонент-фенольная смола по изобретению показывает особенно хорошую стабильность при хранении. Даже при температурах от  $-15$  до  $0^{\circ}\text{C}$  не происходит помутнения раствора.

Согласно данному изобретению предпочтительным является компонент-фенольная смола, у которого вязкость при  $20^{\circ}\text{C}$  составляет менее  $1000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ , предпочтительно менее  $500 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ , наиболее предпочтительно менее  $150 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ .

В собственных исследованиях было обнаружено, что компонент-фенольную смолу по изобретению можно получать с особенно низкой вязкостью. Низкая вязкость улучшает перерабатываемость

компонента-фенольной смолы и способствует гомогенному перемешиванию при получении формовочной смеси.

В другом аспекте данное изобретение относится к двухкомпонентной системе связующих веществ для применения в полиуретановом Cold-Vox-процессе, включающей компонент-фенольную смолу и отдельный от него компонент-изоцианат (предпочтительно компонент-полиизоцианат), при этом компонент-фенольная смола содержит фенольную смолу по изобретению и/или представляет собой компонент-фенольную смолу по изобретению.

В другом аспекте данное изобретение относится к формовочной смеси для отверждения при контакте с третичным амином или со смесью из двух или нескольких третичных аминов, при этом формовочную смесь получают смешиванием компонентов двухкомпонентной системы связующих веществ.

Согласно данному изобретению предпочтительно для отверждения формовочной смеси в полиуретановом Cold-Vox-процессе в качестве амина применяют либо триэтиламин, диметилэтиламин, диэтилметиламин, диметилизопропиламин, диметилпропиламин, либо смесь из указанных аминов.

Согласно данному изобретению предпочтительной является формовочная смесь, кроме того включающая основное формовочное вещество или смесь нескольких основных формовочных веществ, при этом отношение всей массы основных формовочных веществ ко всей массе остальных компонентов формовочной смеси находится в области от 100:10 до 100:0,4, предпочтительно от 100:3 до 100:0,5 и особенно предпочтительно от 100:1,5 до 100:0,6.

В другом аспекте данное изобретение относится к применению фенольной смолы по изобретению, компонента-фенольной смолы по изобретению, двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению или формовочной смеси по изобретению для связывания основных формовочных веществ или смеси основных формовочных веществ в полиуретановом Cold-Vox-процессе.

В другом аспекте данное изобретение относится к изделию из группы, состоящей из питателей, литейных форм и литейных стержней, получаемых из формовочной смеси по изобретению.

Неожиданно оказалось, что благодаря применению изделий по

изобретению при литье снижаются или полностью предотвращаются выбросы ароматических веществ, таких как бензол, ксилол или толуол, если обычно применяемый ароматический растворитель частично или полностью заменить алкилсиликатом.

Обычно уже во время обработки газом изделия, такие как питатели, литейные формы и литейные стержни, полученные из формовочной смеси по изобретению, получают измеримую прочность (ее обозначают как «начальная прочность» или «мгновенная прочность»), которая медленно увеличивается до значений конечной прочности после завершения обработки газом. На практике желательна как можно большая начальная прочность, чтобы изделия могли быть извлечены из пресс-формы сразу после окончания обработки газом и устройство было снова доступно для следующей операции. В частности при автоматическом извлечении и дальнейшей обработке полученных из формовочной смеси изделий с помощью робота предпочтительно, если изделия помимо прочности обладали также высокой эластичностью. Поскольку обычно используемые роботизированные руки не обладают достаточной чувствительностью и поэтому не могут реагировать на небольшие отклонения формы или положения полученных изделий, часто полученные изделия ломаются роботизированной рукой, если изделия не обладают достаточной эластичностью и вместе с этим возможностью компенсировать неточность робота.

Неожиданно оказалось, что полученные из формовочной смеси по изобретению изделия имеют высокую начальную прочность, или, соответственно, «мгновенную прочность», при одновременно высокой эластичности (высокий предел разрушения). Таким образом, полученные из формовочной смеси по изобретению изделия имеют решающее преимущество. Полученные из формовочной смеси изделия могут автоматически извлекаться и подвергаться дальнейшей обработке, и брак, связанный с разрушением изделий может быть значительно уменьшен.

Для получения изделий сначала компоненты двухкомпонентной системы связующих веществ смешивают с (огнестойкими) основными формовочными веществами с образованием формовочной смеси. Если получение формованного изделия должно происходить PU-No-Bake-

способом, к формовочной смеси также сразу добавляют пригодный катализатор.

Для этого предпочтительно к формовочной смеси добавляют жидкий амин. Этот амин предпочтительно имеет  $pK_b$ -значение от 4 до 11. Примерами пригодных катализаторов являются 4-алкилпиридин, в котором алкильная группа имеет от 1 до 4 атомов углерода, изохинолин, арилпиридин, такой как фенилпиридин, пиридин, акрилин, 2-метоксипиридин, пиридазин, хинолин, н-метилимидазол, 4,4'-дипиридин, фенилпропилпиридин, 1-метилбензимидазол, 1,4-тиазин, N,N-диметилбензиламин, трибензиламин, N,N-диметил-1,3-пропандиамин, N,N-диметилэтанолламин, а также триэтанолламин. Катализатор при необходимости может быть разбавлен инертным растворителем, например, 2,2,4-триметил-1,3-пентандиоломдиизобутиратом, или сложным эфиром жирной кислоты. Количество добавляемого катализатора по отношению к весу полиольного компонента выбирают в области от 0,1 до 15 масс. %.

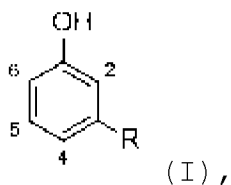
Формовочную смесь затем обычными средствами помещают в форму и там уплотняют. Формовочная смесь затем отверждается с образованием изделия. При отверждении изделие предпочтительно должно сохранять свою внешнюю форму.

В частности при получении литейных стержней необходимо, чтобы литейные стержни были соединены друг с другом или с литейной формой. Это соединение происходит часто с помощью металлических штифтов, которые вставляются в стержни и соединены друг с другом. Неожиданно оказалось, что полученные из формовочной смеси по изобретению изделия по причине повышенной эластичности при дальнейшей обработке и в частности при соединении с металлическими штифтами реже ломаются.

В другом аспекте данное изобретение относится к способу получения фенольной смолы, включающему следующие стадии:

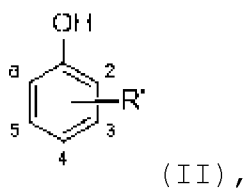
(А) подготовка или получение фенола,

(В) подготовка или получение одного или нескольких соединений с общей формулой (I)



в которой заместитель R представляет собой (a2-i) замещенный или незамещенный, (a2-ii) алифатический, (a2-iii) разветвленный или неразветвленный, (a2-iv) насыщенный или ненасыщенный радикал с общим количеством от 1 до 35 С-атомов, включая любые заместители,

(C) подготовка или получение одного или нескольких соединений с общей формулой (II)



в которой заместитель R' находится в положении 2 или 4 и представляет собой (a3-i) замещенный или незамещенный, (a3-ii) алифатический, (a3-iii) разветвленный или неразветвленный, (a3-iv) насыщенный или ненасыщенный радикал с общим количеством от 1 до 12 С-атомов, включая любые заместители,

(D) подготовка или получение формальдегида и

(E) конденсация полученных на стадиях от (A) до (D) соединений.

В другом аспекте данное изобретение относится к фенольной смоле, полученной способом по изобретению получения фенольной смолы.

В другом аспекте данное изобретение относится к способу получения изделий из группы, состоящей из питателей, литейных форм и литейных стержней со стадиями:

- подготовка или получение формовочных исходных веществ или смеси нескольких основных формовочных веществ,

- смешивание формовочного исходного вещества или смеси нескольких основных формовочных веществ с компонентом-фенольной смолой и компонентом-изоцианатом (или компонентом-полиизоцианатом) двухкомпонентной системы связующих веществ по изобретению, так что образуется отверждаемая при контакте с

газообразным третичным амином или со смесью из двух или нескольких газообразных третичных аминов формовочная смесь,

- формование формовочной смеси,

- контакт формованной формовочной смеси с газообразным третичным амином или смесью из двух или нескольких газообразных третичных аминов в полиуретановом Cold-Vox-процессе, так что формованная формовочная смесь отверждается и получается изделие из группы, состоящей из питателей, литейных форм и литейных стержней.

В рамках данного изобретения предпочтительно одновременно реализовывать несколько из описанных выше как предпочтительные аспектов; в частности предпочтительными являются вытекающие из пунктов формулы изобретения комбинации аспектов и соответствующих признаков.

Далее изобретение подробнее разъясняется с помощью примеров.

Пример 1: Получение фенольной смолы по изобретению:

В реактор, оснащенный холодильником, термометром и мешалкой помещают:

20 массовых частей фенола

15 массовых частей орто-крезола

0,025 массовых частей дигидрата ацетата цинка

0,015 массовых частей стеарата цинка.

Холодильник устанавливают на обратный поток. Температуру в течение 1 часа непрерывно поднимают до 110°C и сохраняют эту температуру.

Через 90 минут добавляют 17 массовых частей параформальдегида (91%) 20-ю порциями.

Затем реакционную смесь дальше перемешивают и добавляют 3,0 массовых части карданола. Реакционную смесь еще 30 минут нагревают до 110°C.

Затем холодильник устанавливают на атмосферную отгонку и температуру в течение одного часа поднимают до 125-126°C, чтобы отогнать летучие компоненты из раствора продукта.

Затем происходит вакуумная перегонка, при которой удаляют

оставшиеся летучие компоненты.

Получают фенольную смолу по изобретению с выходом продукта примерно 80%.

Пример 2: Получение фенольной смолы не по изобретению:

В реактор, оснащенный холодильником, термометром и мешалкой, помещают:

20 массовых частей фенола

15 массовых частей орто-крезола

0,025 массовых частей дигидрата ацетата цинка

0,015 массовых частей стеарата цинка.

Холодильник устанавливают на обратный поток. Температуру в течение одного часа непрерывно поднимают до 110°C и сохраняют эту температуру.

Через 90 минут добавляют 17 массовых частей параформальдегида (91%) 20-ю порциями.

Затем реакционную смесь следующие 30 минут нагревают до 110°C.

Затем холодильник устанавливают на атмосферную отгонку и температуру в течение одного часа поднимают до 125-126°C, чтобы отогнать летучие компоненты из раствора продукта.

Затем происходит вакуумная перегонка, при которой удаляют оставшиеся летучие компоненты.

Получают фенол/о-крезольную смолу с выходом продукта примерно 80%.

Пример 3: Получение фенольной смолы не по изобретению:

В реактор, оснащенный холодильником, термометром и мешалкой, помещают:

33 массовых частей фенола

0,025 массовых частей дигидрата ацетата цинка

0,015 массовых частей стеарата цинка.

Холодильник устанавливают на обратный поток. Температуру в течение одного часа непрерывно поднимают до 110°C и сохраняют эту температуру. Через 90 минут добавляют 17 массовых частей параформальдегида (91%) 20-ю порциями.

Затем реакционную смесь следующие 30 минут нагревают до



110°C.

Затем холодильник устанавливают на атмосферную отгонку и температуру в течение одного часа поднимают до 125–126°C, чтобы отогнать летучие компоненты из раствора продукта.

Затем происходит вакуумная перегонка, при которой удаляют оставшиеся летучие компоненты.

Получают фенольную смолу с выходом продукта примерно 80%.

Пример 4: Определение смешиваемости полученных в примерах с 1 по 3 смол с тетраэтилсиликатом:

100 г испытуемой смолы помещают в химический стакан и порциями добавляют тетраэтилсиликат до появления помутнения полученного раствора смолы при 25°C. При этом следят за тем, чтобы после каждого добавления порции тетраэтилсиликата перемешивание происходило достаточно долго для того, чтобы получить однородный раствор.

После добавления первой порции тетраэтилсиликата полученную смесь нагревают до 60°C и перед следующим добавлением снова охлаждают до 25°C. Добавление порций тетраэтилсиликата повторяют несколько раз до появления помутнения смолы, которое не пропадает после достаточно долгого (>90 минут) перемешивания раствора при 25°C.

Измерение повторяют три раза и определяют среднее значение.

Результаты приведены в таблице 1:

Смола	Максимальная смешиваемость: 100 г фенольной смолы с максимумом х г тетраэтилсиликата (TEOS) * при 25°C
Из примера 1	150 г TEOS/100 г фенольной смолы
Из примера 2	100 г TEOS/100 г фенольной смолы
Из примера 3	66 г TEOS/100 г фенольной смолы

\*Предел смешиваемости считается достигнутым, когда смесь мутнеет.

Из результатов следует, что фенольная смола по изобретению из примера 1 имеет более высокую смешиваемость с тетраэтилсиликатом, чем фенольные смолы не по изобретению из

примеров 2 и 3.

Пример 5: Определение разрушающего усилия, предела разрушения и мгновенной прочности:

Полученные в примерах 1 или 2 фенольные смолы 1:1 смешивают со смесью из 13 массовых частей DBE и 37 массовых частей тетраэтилсиликата. Полученные компоненты-фенольной смолы применяют для получения испытательных образцов.

С применением полученных компонентов-фенольной смолы, основных формовочных веществ и компонента-полиизоцианата получают формовочную смесь. Как описано ниже получают в Cold-Vox-процессе испытательный образец в форме стержня для изгибания и определяют их начальную прочность на изгиб.

Компонент-изоцианат получают смешиванием 80 частей дифенилметандиизоцианата (например, Lupranat M20S, от BASF), 19 частей тетраэтилсиликата и 1 часть добавки согласно патенту DE 102012201971.

Получение испытательного образца (+GF+ стандартный испытательный образец для испытания прочности на изгиб) проводят в соответствии с VDG инструкцией P73. Для этого основные формовочные вещества помещают в смеситель. Компонент-фенольную смолу и компонент-полиизоцианат таким образом отвешивают в смесительную емкость, чтобы они не смешивались напрямую. Затем основные формовочные вещества, полученный компонент-фенольную смолу и компонент-полиизоцианат в лопастном смесителе (фирма Multiserw, модель RN10/P) 2 минут при примерно 220 оборотов в минуту смешивают до образования формовочной смеси.

Получение испытательного образца происходит в универсальной пескострельной машине LUT, оснащенной устройством Gasomat LUT/G, оба устройства от фирмы Multiserw. Готовую формовочную смесь сразу после описанного выше получения помещают в головку пескострельной машины.

Параметры пескострельного процесса следующие: время обработки: 3 секунды, выдержка после пескострельного цикла: 5 секунд, давление пескострельного процесса: 4 бар (400 кПа). Для отверждения испытательный образец 10 секунд при давлении газа 2 бар (200 кПа) обрабатывают диметилпропиламином (DMPA). Затем 9

секунд и при давлении продувки 4 бар (400 кПа) продувают воздухом и определяют предел разрушения, разрушающее усилие и мгновенную прочность полученных испытательных образцов.

Измерение мгновенной прочности происходит на измерительном устройстве Multiserw LRu-2e в определенный момент времени (15 секунд, 1 час, 24 часа, см. таблицу 2) после окончания продувки.

Измерение разрушающего усилия и предела разрушения происходит на измерительном устройстве Multiserw LRu-DMA в определенный момент времени (15 секунд, 1 час, 24 часа, см. таблицу 2) после окончания продувки.

Результаты измерений приведены в нижеследующей таблице 2.

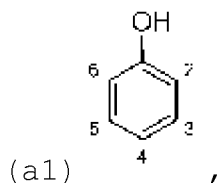
Таблица 2:

Разрушающее усилие [Н]	15с (сразу)	1ч	24ч
Фенольная смола из примера 1	102	161	183
Фенольная смола из примера 2	119	162	187
Предел разрушения [мм]	15 с (сразу)	1ч	24ч
Фенольная смола из примера 1	0,87	0,48	0,55
Фенольная смола из примера 2	0,62	0,46	0,53
Мгновенная прочность [Н/см <sup>2</sup> ]	15с (сразу)	1ч	24ч
Фенольная смола из примера 1	268	381	390
Фенольная смола из примера 2	307	386	426

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

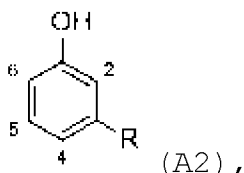
1. Фенольная смола для применения в компоненте-фенольной смоле двухкомпонентной системы связующих веществ для полиуретанового Cold-Vox-процесса, где фенольная смола включает:

(a) резол со следующими структурными элементами:



при этом в одном, двух или трех положениях 2, 4 и 6 вместо связей с водородом находятся связи с другими структурными элементами резола,

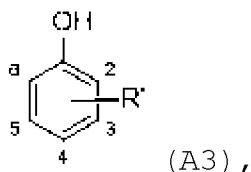
(a2) один или несколько структурных элементов формулы (A2)



где заместитель R представляет собой (a2-i) замещенный или незамещенный, (a2-ii) алифатический, (a2-iii) разветвленный или неразветвленный, (a2-iv) насыщенный или ненасыщенный радикал с общим количеством от 1 до 35 атомов углерода, включая любые заместители, и

при этом в одном, двух или трех положениях 2, 4 и 6 вместо связей с водородом находятся связи с другими структурными элементами резола,

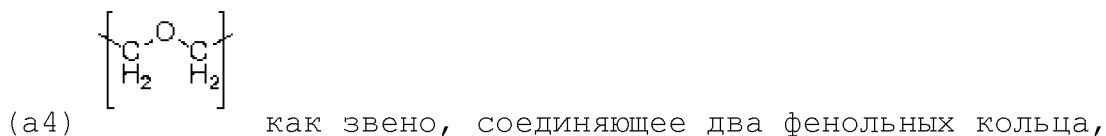
(a3) один или несколько структурных элементов формулы (A3)



при этом заместитель R' находится в положении 2 или 4 и представляет собой (a3-i) замещенный или незамещенный, (a3-ii) алифатический, (a3-iii) разветвленный или неразветвленный, (a3-iv) насыщенный или ненасыщенный радикал с общим количеством от 1 до 15 атомов углерода, включая любые заместители, и

где в одном, двух или трех оставшихся положениях 2, 4 и 6

вместо связей с водородом находятся связи с другими структурными элементами резола,

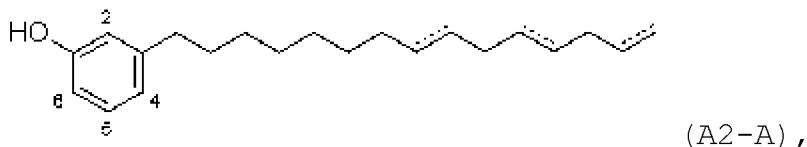


2. Фенольная смола по п. 1, где в одном или по меньшей мере в одном структурном элементе формулы (A2) заместитель R представляет собой (a2-i) незамещенный, (a2-ii) алифатический, (a2-iii) неразветвленный радикал с общим количеством атомов углерода от 1 до 35, предпочтительно с общим количеством атомов углерода от 5 до 15.

3. Фенольная смола по п. 1 или 2, где в одном или по меньшей мере в одном структурном элементе формулы (A2) заместитель R (a2-iv) имеет одну или большее число ненасыщенных связи, предпочтительно имеет одну, две или три ненасыщенных связи.

4. Фенольная смола по одному из предшествующих пунктов, где в одном или по меньшей мере в одном структурном элементе формулы (A2) заместитель R представляет собой (a2-i) незамещенный, (a2-ii) алифатический, (a2-iii) неразветвленный радикал с общим количеством 15 атомов углерода, (a2-iv) имеет три ненасыщенные связи, причем двойные связи предпочтительно расположены в положениях 8, 11 и 14.

5. Фенольная смола по одному из предшествующих пунктов, где структурные элементы формулы (A2) представляют собой один или несколько структурных элементов формулы (A2-A):



где одна, две или все обозначенные штрихами связи представляют собой двойные связи, при этом в одном, двух или трех из положений 2, 4 и 6 вместо связей с водородом находятся связи с другими структурными элементами резола.

6. Фенольная смола по одному из предшествующих пунктов, где в одном или по меньшей мере в одном структурном элементе формулы (A3) заместитель R' расположен в орто-положении по отношению к фенольной группе OH.

7. Фенольная смола по одному из предшествующих пунктов, где в одном или по меньшей мере в одном структурном элементе формулы (A3) заместитель R' представляет собой (a3-i) незамещенный, (a3-iii) разветвленный или неразветвленный, (a3-iv) насыщенный алкильный радикал, предпочтительно имеющий от 1 до 9 атомов углерода, предпочтительно 1, 4, 8 или 9 C-атомов углерода.

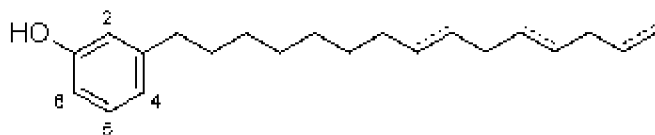
8. Фенольная смола по одному из предшествующих пунктов, где в резоле компонента (a) молярное соотношение структурных элементов a1 и a2 находится в области от 10:1 до 99:1, предпочтительно от 15:1 до 50:1.

9. Фенольная смола по одному из предшествующих пунктов, где в резоле компонента (a) молярное отношение структурных элементов a1 и a3 находится в области от 1:1 до 10:1, предпочтительно в области от 1,5:1 до 3,5:1.

10. Фенольная смола по одному из предшествующих пунктов, где в резоле компонента (a) молярное отношение структурных элементов a2 и a3 находится в области от 5:1 до 30:1, предпочтительно от 10:1 до 20:1.

11. Фенольная смола по одному из предшествующих пунктов, где в резоле компонента (a) молярное отношение структурных элементов a4 и a5 находится в области от 90:10 до 10:90.

12. Фенольная смола по одному из предшествующих пунктов, где структурные элементы формулы (A2) представляют собой один или несколько структурных элементов формулы (A2-A):



(A2-A),

где одна, две или все обозначенные штрихами связи представляют собой двойные связи,

и где

в одном или по меньшей мере в одном структурном элементе

формулы (A3) заместитель R' расположен в орто-положении по отношению к фенольной группе OH, и заместитель R' представляет собой метильную группу.

13. Компонент-фенольная смола для применения в качестве компонента двухкомпонентной системы связующих веществ для полиуретанового Cold-Vox-процесса, включающий

- фенольную смолу по одному из пп. 1-12,
- а также
- растворитель для фенольной смолы.

14. Двухкомпонентная система связующих веществ для применения в полиуретановом Cold-Vox-процессе, включающая компонент-фенольную смолу и отдельный от него компонент-изоцианат, где компонент-фенольная смола включает фенольную смолу по одному из пп. 1-12 и/или компонент-фенольную смолу по п. 13.

15. Смесь для отверждения при контакте с третичным амином или со смесью из двух или более третичных аминов, где смесь получают смешиванием компонентов двухкомпонентной системы связующих веществ по п. 14.

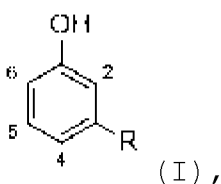
16. Применение фенольной смолы по одному из пп. 1-12, компонента-фенольной смолы по п. 13, двухкомпонентной системы связующих веществ по п. 14 или смеси по п. 15 для связывания основного формовочного вещества или смеси основных формовочных веществ в полиуретановом Cold-Vox-процессе.

17. Изделие из группы, состоящей из питателей, литейных форм и литейных стержней, которые получают из смеси по п. 15.

18. Способ получения фенольной смолы, включающий следующие стадии:

(A) подготовка или получение фенола,

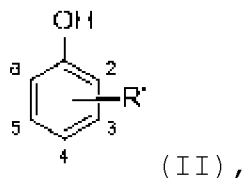
(B) подготовка или получение одного или нескольких соединений с общей формулой (I)



где заместитель R представляет собой (a2-i) замещенный или

незамещенный, (a2-ii) алифатический, (a2-iii) разветвленный или неразветвленный, (a2-iv) насыщенный или ненасыщенный радикал с общим количеством атомов углерода от 1 до 35, включая любые заместители,

(C) подготовка или получение одного или нескольких соединений с общей формулой (II)



где заместитель R' находится в положении 2 или 4 и представляет собой (a3-i) замещенный или незамещенный, (a3-ii) алифатический, (a3-iii) разветвленный или неразветвленный, (a3-iv) насыщенный или ненасыщенный радикал с общим количеством атомов углерода от 1 до 12, включая любые заместители,

(D) подготовка или получение формальдегида и

E) конденсация соединений, подготовленных или полученных на стадиях с (A) по (D).

По доверенности